UNIVERSITE DE PARIS — FACULTE DE PHARMACIE

1964-1965 — SERIE E - N°

THESES

présentées

A LA FACULTE DE PHARMACIE DE L'UNIVERSITE DE PARIS

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'Etat)

par

Solange FLEURY

Assistante à la Faculté de Pharmacie de Paris

Assistante au Laboratoire National de la Santé Publique

1° thèse : ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE LA LAQUE DONNEE PAR LE THORIUM AVEC LE SEL TRISODIQUE DE L'ACIDE p-SULFOPHENYLAZOCHROMOTROPIQUE (ou SPADNS) ET SON APPLICATION AU MICRODOSAGE DE L'ION F DANS LES COMPOSES ORGANIQUES.

2° thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 JUIL. 1965 devant la Commission d'examen

JURY MM. les Professeurs L. DOMANGE — Président

J.A. GAUTIER, P. MALANGEAU — Examinateurs

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
- LEIDEN -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534917_0029

UNIVERSITE DE PARIS — FACULTE DE PHARMACIE

1964-1965 — SERIE E - N°

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DE PHARMACIE
DE L' UNIVERSITE DE PARIS

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE

(Diplôme d'Etat)
par

Solange F L E U R Y

Assistante à la Faculté de Pharmacie de Paris
Assistante au Laboratoire National de la Santé Publique

1° thèse : ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE LA LAQUE DONNEE PAR LE THORIUM AVEC LE SEL TRISODIQUE DE L'ACIDE p-SULFOPHENYLAZOCHROMOTROPIQUE (ou SPADNS) ET SON APPLICATION AU MICRODOSAGE DE L'ION F^- DANS LES COMPOSES ORGANIQUES.

2° thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 JUIL. 1965 devant la Commission d'Examen

JURY : MM. les Professeurs L. DOMANGE — Président

J.A. GAUTIER — Examinateurs

P. MALANGEAU — Examinateurs

Travail effectué au Laboratoire National de la Santé Publique - Paris -

PERSONNEL

DE LA FACULTE DE PHARMACIE

DE PARIS

A D M I N I S T R A T I O N

M. G. VALETTE ..... Doyen, O +, O X, C ///

M. M. JANOT ..... Assesseur, O +, C ///

M. P. MALANGEAU ..... Assesseur, O ///

M. L. RODINEAU ..... Secrétaire Général, +, O ///

Mme S. FERRARI ..... Attachée Principale, ///

Mme M.L. ESPINASSE ..... Attachée, O ///

M.L. JEANDEL ..... Attaché, O ///

Mme C. PEILLON ..... Attachée

M. A. BRENN ..... Attaché , +

Melle G. BIDEAU ..... Secrétaire,

Mme S. CERTAIN ..... Secrétaire, O ///

Mme M. COUSIN ..... Secrétaire,

M. A. DROUILLY ..... Secrétaire, O ///

Mme T. ROUVEURE ..... Secrétaire,

Mme L. WARNESSON ..... Secrétaire, ///

D O Y E N H O N O R A I R E

M. R. FABRE ..... Membre de l'Institut, C+,C ///

P R O F E S S E U R S H O N O R A I R E S

M. M. DELEPINE ..... Membre de l'Institut, C +, C ///

M. L. LAUNOY ..... O +, O ///

M. P. FLEURY ..... O +, C ///

M. M. PICON .....O +, O ///

M. C. BEDEL .....+, O ///

M. R. FABRE ..... Membre de l'Institut C +, C ///

P R O F E S S E U R S

M. MM. JANOT, O +, C /// ..... Pharmacie galénique (T)

M. G. VALETTE, O +,O X, C /// ..... Pharmacodynamie (T)

M. R. PARIS, +, O /// ..... Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale (T)

M. M. GUILLOT, +, O /// ..... Physique (T)

M. J.A. GAUTIER, +, O /// ..... Chimie organique (T)

Melle S. LAMBIN, +, O /// ..... Microbiologie (T)

M. Y. RAOUL, +, O /// ..... Physiologie (T)

M. J. COURTOIS, +, O /// ..... Chimie biologique (T)

M. L. DOMANGE, +, C /// ..... Chimie minérale (T)

M. P. CRETE, +, O /// ..... Botanique (T)

M. R. TRUHAUT, O +,O /// ..... Toxicologie et Hygiène industrielle (T)

M. A. MORETTE, +, O /// ..... Hydrologie (T)

M. R. CAVIER, O /// ..... Parasitologie (T)

M. A. QUEVAUVILLER, +, O /// ..... Hygiène et Education sanitaire (T)

M. R. MOREAU, +, O /// ..... Pharmacie chimique (T)

M. A. GERMAN, O /// ..... Virologie et Sérologie (T)

M. M. PIETTE, +, O /// ..... Biologie sanguine (T)

M. P. MALANGEAU, O /// ..... Chimie analytique (T)

M. M. GIRARD, O /// ..... Biochimie appliquée (T)

M. G. DILLEMANN, ... Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T)

M. G. DEYSSON, O /// ..... Cytologie végétale (T)

M. J. FLAHAUT, /// ..... Minéralogie (T)

M. C. BOUDENE, ... Toxicologie et Hygiène industrielle (T)

M. J. RENAULT, /// ..... Chimie organique (T)

M. A. LE HIR , ... Pharmacie galénique

M. P. LARUELLE, ... Physique

M. P. ROSSIGNOL, ... Pharmacodynamie

M. A. MANGEOT, O /// ..... Pharmacie galénique industrielle

M. P. DELAVEAU, ... Matière médicale

M. Y. COHEN, ... Sciences naturelles

M. H. RENAULT, ... Physique

M A I T R E S D E C O N F E R E N C E S

M. R. BOURDON , ... Chimie analytique

M. G. LE MOAN, ... Sciences appliquées

M. C. PAOLETTI, ... Sciences appliquées

M. P. REYNAUD, ... Sciences physico-chimiques

M. J. POISSON, ... Sciences naturelles

M. A. DESVIGNES, ///, ... Cryptogamie et technique bactériologique

M. F. PERCHERON, ... Sciences appliquées

M. J. SAVEL, ... Biologie animale

M. J. BORY, ///, ... Sciences naturelles

M. M. MIOCQUE, ... Chimie organique

M. J.L. GUIGNARD, ... Botanique générale

M. J.C. GOUFELLE, ... Sciences naturelles

M. P. BINET, ... Biologie animale et Zoologie

M. C. COMBET-FARNOUX, ... Chimie organique

Mme M. PLAT, ... Sciences appliquées

M. E. DELACOUX, ... Sciences physico-Chimiques

M. J. DIDRY, (F.F.), ... Mathématiques appliquées aux Sciences expérimentales

C H E F S D E T R A V A U X P R A T I Q U E S

Mme J. BLANC (F.F.), ... Chimie analyses (1ère année N.)

M. A. CARLIER (F.F.), ... C.E.S. Pharmacie galénique Industrielle

M. J. CHARLES (F.F.), ... Mathématiques

M. C. DAGRON (F.F.), ... Chimie préparations (1ère année N.)

Melle M.T. DECAUDIN,(F.F.), ... Biologie animale (3ème année)

M. C. DREUX (F.F.), ... C.E.S. Electrochimie appliquée à l'analyse

Melle G. DUMANT (F.F.), ... Chimie préparations (lère année N.)

M. P. GEORGES (F.F.), ... C.E.S. Parasitologie

M. P. GESTEAU, +, O /// ..... C.E.S. Biochimie

Melle M.J. GOURSAT (F.F.), ... Chaire de Botanique

M. H. GUERIN, +, O ///, ... Biologie végétale (3ème année)

M. M. GUERNET, ... Chimie (2ème et 3ème années)

M. M. HAMON (F.F.) ..... Chimie analyses (lère année N.)

M. J. HARISPE, O ///, ... Chimie préparations (lère année)

M. G. HAZEBROUCQ (F.F.), ... Physique

M. J. HENRY, ... Chimie (4ème année)

Mme J. HUBERT, ... C.E.S. Bactériologie

Mme M.J. HURON (F.F.), ... Mathématiques

Melle Y. JUND, ... C.E.S. Microbiologie

M. M. LEBOEUF (F.F.), ... C.E.S. Pharmacotechnie

Mme N. LEGER (F.F.), ... Zoologie

M. R. LELUC, ... Microbiologie (4ème année)

M. A. LEMONNIER, ... Chimie analyses (2ème et 3ème années)

Mme S. LEMONTEY , ... Chimie (4ème année)

Melle M. LONGEVIALLE (F.F.), ... Chaire de botanique

Melle S. LONGUEVALLE, O ///, ... Chimie examens

M. J. MANDEREAU (F.F.), ... C.E.S. Pharmacotechnie

M. H. MARTIN FRERE (F.F.), ... Chimie préparations (lère année N.)

Melle H. MORIN, O ///, ...	C.E.S. Pharmacodynamie
M. H. MOSCOWITZ, (F.F.), ...	Chimie analyses (1ère année N.)
Mme M.J. NOTTEGHEN (F.F.), ...	Zoologie
M. NGUYEN PHU LICH, ...	C.E.S. Toxicologie
M. M. PARIS (F.F.), ...	C.E.S. Analyse appliquée au contrôle des médicaments (Biologie)
M. R. PERLES, ...	C.E.S. Biochimie
M. J. PESTIS (F.F.), ...	Biologie animale (2ème année)
M. P. POULLAIN,.....	C.E.S. Hématologie
M. J. RIVET (F.F.), ...	Chaire de Physique
Mme M. ROBERT, ...	C.E.S. Sérologie
Melle A. ROLLEN, +, O ///, ...	Biologie végétale (2ème année)
Melle L. SEGUIN, O ///, (F.F.),..	C.E.S. Analyse appliquée au contrôle des médicaments (physico-Chimie)
Mme M. SEILLER (F.F.), ...	Pharmacie galénique industrielle
M. J. YONGER (F.F.), ...	Chimie analyses (1ère année)

B I B L I O T H E Q U E

Melle Y. RUYSSEN, +, O ///, ...	Conservateur, chargée de la Direction
Melle S. LAVAUD, +, O ///, ...	Conservateur
Mme G. KREHMER, O ///, ...	Conservateur
Mme A. DESGRIPPES, O ///, ...	Bibliothécaire

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

L E G E N D E

+ Légion d'Honneur — O Officier
X Ordre National du Mérite — C Commandeur
/// Palmes Académiques

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

A notre Président de thèse, le Professeur L. DOMANGE,

Professeur de Chimie Minérale à la Faculté de Pharmacie de Paris,

Directeur de la Section des Médicaments de Paris au Laboratoire National de la Santé Publique,

Chevalier de la Légion d'Honneur,

Commandeur dans l'Ordre des Palmes Académiques,

Chevalier de l'Ordre de la Santé Publique

en témoignage de notre respectueux attachement.

A mes parents,

A ma famille,

A mes amis

Avant d'exposer notre travail, qu'il nous soit permis tout d'abord d'exprimer nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur L. DOMANGE qui nous a accueillie dans son service, au Laboratoire National de Contrôle des Médicaments. Nous travaillons depuis bientôt 15 ans sous sa paternelle direction et c'est lui qui nous a fortement incitée à entreprendre ce travail qu'il a suivi avec tant de bienveillance.

A Monsieur le Professeur J.A. GAUTIER, qui a bien voulu accepter avec un amical empressement de juger notre travail, nous adressons nos bien vifs remerciements.

Nous gardons à Monsieur le Professeur P. MALANGEAU une reconnaissance toute particulière, autant pour l'accueil bienveillant qu'il nous a constamment réservé que pour notre entrée dans l'Université qu'il a bien voulu nous faciliter et les conseils pertinents qu'il nous a prodigués tout au long de notre travail.

Nous sommes heureuse de saisir cette occasion pour exprimer à Monsieur le Professeur J.E. COURTOIS notre bien filial attachement et notre reconnaissance pour l'amical intérêt qu'il nous témoigne depuis toujours.

Nous adressons à Monsieur le Docteur G. COULON, Directeur du Laboratoire National de la Santé Publique, l'expression de notre gratitude pour nous avoir autorisée à poursuivre nos recherches dans son service.

Nous voulons témoigner ici à Mademoiselle A. PINGUET, Chef de Section au Laboratoire National de la Santé Publique, notre déférente affection et la remercier d'être à l'origine de ce travail.

C'est grâce à sa libérale direction et à la confiance qu'elle nous a constamment accordée et qui a soutenu nos efforts que nous avons pu le mener à bien.

Nous n'oublions pas non plus les années passées dans le service de Mademoiselle L. SEGUIN, Chef de Section Honoraire au Laboratoire National de la Santé Publique, qui a guidé nos débuts dans la carrière, nous a toujours manifesté toute sa sympathie et que nous sommes heureuse de remercier ici.

Notre cordiale sympathie va également à tous nos collègues du Laboratoire dont nous avons, au cours de ce long travail, largement apprécié l'esprit d'équipe.

Enfin, nous tenons à remercier particulièrement Mademoiselle E. STOCKLIN dont nous estimons depuis des années la précieuse collaboration et que nous assurons ici de notre amicale sympathie.

Je m'en voudrais d'oublier l'appui incessant que mon père, le Professeur Honoraire P. FLEURY, m'a apporté tout au long de ma recherche. Par ses conseils pratiquement journaliers, il a marqué de son influence toute ma formation scientifique. Je tiens à lui dire ici ma très profonde et affectueuse reconnaissance, ainsi qu'à ma mère qui s'est ingéniée de toutes manières à me faciliter jour après jour mon travail quotidien.

HISTORIQUE DU DOSAGE DE L'ION F- PAR LES LAQUES A BASE DE THORIUM

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Une revue en langue française, parmi les plus récentes, consacrée à l'analyse quantitative de F- (Cl. HENNART (4)) ne comporte pas moins de 526 référemces . Dans ce chiffre imposant, environ 40 pour 100 (soit plus de 200) concernent des techniques photométriques indirectes, qui utilisent la propriété de l'ion F^- de donner facilement avec de nombreux ions métalliques des composés très stables. Ces ions métalliques peuvent provenir de complexes fortement colorés formés par l'union de ces ions avec une matière colorante, complexes auxquels on donne généralement le nom de laques. La constitution de ces corps est encore discutée ; elle a été récemment l'objet d'un mémoire de J. DUCLAUX (31). On utilise ainsi à des fins analytiques l'action "décolorante" des ions F^- sur ces laques.

Dans les techniques qui répondent à cette définition, de nombreux métaux, le plus souvent à valence élevée, ont été proposés. Parmi les plus étudiés, on trouve l'Aluminium, le Fer trivalent, le Cérium tri et tétravalent, et surtout le Thorium et le Zirconium. Ces ions métalliques étant liés sous forme de laque à des matières colorantes très variées, on imagine facilement le nombre de combinaisons possibles entre ces deux constituants : ion métallique et matière colorante.

x x x x x x x x x x

Aussi, le choix ne peut évidemment résulter de l'étude méthodique de ces multiples possibilités, et nous nous sommes donc laissé guider par les circonstances.

1/ Notre attention a été attirée surtout , en ce qui concerne le choix de l'ion métallique, sur le Zirconium et le Thorium qui ont fait récemment l'objet de nombreux travaux ; mais en définitive, nous n'avons retenu que le Thorium car plusieurs mémoires (BARBAUD (1) et MARTIN (43), en particulier) font état de l'inconvénient présenté par l'instabilité des solutions aqueuses de nitrate de Zirconium.

Cependant, malgré cet obstacle, il n'en reste pas moins que le Zirconium a continué à susciter de multiples recherches et que, comme nous le verrons plus loin, il vient souvent doubler l'emploi du Thorium.

Il est en effet curieux de constater que la première méthode volumétrique de dosage des ions F^- à l'aide de solutions titrées de Thorium, préconisée par WILLARD et WINTER (55) en 1933, met aussi en jeu le Zirconium. En effet, les auteurs avaient primitivement pensé utiliser l'action "décolorante" des ions F^- sur le complexe Zr-Alizarine sulfonate de sodium étudiée par DE BOER en 1924 (27) et 1925 (28),

puis par DE BOER et BASART (29) en 1926 (*). Cette réaction a du reste été approfondie par la suite, entre autres par CHARONNAT et ROCHE (20 et 21) en 1934.

Mais WILLARD et WINTER (55) n'ont pas observé de relation suffisamment définie entre la quantité de F^- mise en jeu et la diminution de couleur du complexe Zr-Alizarine S, pour conduire à un dosage colorimétrique convenable des ions F-. Ils ont alors pensé à ne conserver ce complexe Zr-Alizarine S que comme indicateur de fin de précipitation du F par un réactif adéquat. Dans ce domaine, leur attention avait été attirée par la grande insolubilité du fluorure de Thorium ThF_4, déjà exploitée dans une méthode pondérale de dosage de F^- proposée par DELADRIER (30) en 1904 puis PISANI (45) en 1916, qui opéraient de préférence en milieu hydroalcoolique. WILLARD et WINTER (55) ont donc abouti à un dosage volumétrique des ions F^- , par une solution de nitrate de thorium préalablement étalonnée, en milieu acide et hydroalcoolique en présence du réactif Zr-Alizarine S.

Ce dosage a été le point de départ de nombreuses recherches et a fait l'objet de beaucoup de modifications.

- -

(*) - Ces auteurs emploient un principe voisin de celui proposé la première fois dès 1908 pas STEIGER (51) qui avait noté l'action ''blanchissante'' (bleaching) de F^- sur la coloration jaune résultant de l'action de l'eau oxygénée sur le sulfate de Titane.

La première et la plus importante de ces modifications est celle d'ARMSTRONG (9) en 1933, qui a pensé à supprimer le Zirconium, cause, d'après lui, d'un virage imprécis, pour garder le principe du dosage volumétrique de F^- à l'aide d'une solution titrée de Thorium en présence d'Alizarine S , donnant une laque violette avec le premier excès de Thorium. Son opinion a été confirmée la même année par BORUFF et ABBOT (19), tout au moins pour des quantités de F- inférieures à 500 μ g.

Un peu plus tard, en 1936, ARMSTRONG (10) a conseillé la suppression de l'alcool, Thorium et Fluor se combinant dans un rapport atomique plus constant en milieu aqueux.

DAHLE, BONNAR et WICHMANN (24), en 1938, proposent un titrage en retour qui diminue les erreurs d'appréciation du point d'équivalence et qui, d'après ICKEN et BLANK (38), parait avoir été adopté par "The Association of Official Agricultural Chemists" à la suite d'un rapport de CLIFFORD (23).

ICKEN (38) a proposé le premier, semble-t-il, de remplacer la volumétrie par une méthode photométrique au Th-Alizarine S, à pH 2,75, qu'il prétend plus sensible. L'absorption de la laque est mesurée à 525 m μ après un repos de 2 heures.

RINCK (7), en 1948, dans une revue assez générale des méthodes de dosage des ions F^- a insisté particulièrement sur cette technique dont il a étudié de façon approfondie les conditions opératoires. Il constate en particulier que la question du pH a beaucoup

retenu l'attention des auteurs, dont certains conseillent l'emploi de solutions tampons.

Ultérieurement, de nombreux auteurs ont utilisé et étudié cette méthode au Thorium-Alizarine S, soit en volumétrie , soit en photométrie (voir la revue bibliographique de Cl. HENNART (4) p. 557 et 559). Nous retiendrons en particulier GUNTZ et ARENE (35) qui emploient un tampon monochloracétique et que nous aurons l'occasion de retrouver au cours de notre travail (p. ~~101~~ 130 et ~~104~~ 133). Plus récemment MARTIN et ses collaborateurs (43), passant en revue les principales méthodes de dosage des ions F^-, ont retenu le dosage au Thorium-Alizarine S dont nous parlons, exclusivement pour la volumétrie, en réservant l'emploi du Zirconium-Alizarine S pour la colorimétrie, sans expliciter très nettement, nous semble-t-il, les raisons de cette discrimination.

Le dernier Codex a retenu le dosage volumétrique par le nitrate de Thorium en présence d'Alizarine S.

2/ De très nombreux colorants ont été proposés comme indicateurs métallochromes pour remplacer l'Alizarine S. Dès 1925, DE BOER (28) signalait le groupe important et très étroitement apparenté des oxyanthraquinones (purpurine, acide rufigallique et les dioxyanthraquinones) comme susceptibles de donner des laques avec le Zirconium.

Parmi les colorants donnant des laques avec le Thorium, BARBAUD (1), dans sa thèse en 1955 , énumère l'Alizarine S, le Chromazurol,

l'acide 1 (o-arsénophénylazo) 2-naphtol 3,6 disulfonique et l'Eriochromecyanine. A la suite de ses recherches personnelles, il préconise l'utilisation de l'Hématéine en milieu tampon trichloracétique pour un dosage volumétrique de F^- (entre 0 et 100 µg) et monochloracétique pour un dosage colorimétrique. Pour ce dernier, concernant des doses comprises entre 0 et 20 µg, la laque Hématéine-Thorium est utilisée 45 minutes après sa préparation et la D.O. des tubes est lue, après une heure de repos, à 530 mµ .

A cette liste de colorants, il faut ajouter d'après HENNART (4)

- pour les méthodes volumétriques :

le sulfonate de purpurine, le violet de pyrocatéchine, le SPADNS, le SNADNS et ses dérivés, le dicyanoquinizarine, la gallocyanine;

- et en outre, pour les méthodes photométriques :

le thorin, l'amarante, le chromatrope 2 B , l'orangé de xylénol, le néothorin.

(Nous avons négligé volontairement les colorants fluorescents, tels que le morin, dont le Fluor atténue la fluorescence, et qui permettent également des déterminations quantitatives.)

Comme nous l'avons laissé pressentir plus haut, le choix parmi une telle abondance de colorants est le fait d'un conseil qu'a bien voulu nous donner notre maître, le Professeur DOMANGE, en nous indiquant l'emploi au laboratoire de Toxicologie voisin, d'un colorant étudié par Gurupada BANERJEE (sel trisodique de l'acide p-sulfophénylazochromotropique ou SPADNS) et utilisé par FABRE, TRUHAUT

et BERNUCHON (33)(53)(*) dans la méthode volumétrique au Thorium de BANERJEE (14), de même du reste que dans son propre laboratoire par DAGRON, qui, si aimablement, a bien voulu nous faire connaître en particulier ses tentatives d'amélioration pour l'appréciation, assez délicate, du point d'équivalence.

En 1954, en effet, DATTA et BANERJEE avaient déjà étudié le dosage du Thorium à l'aide de toute une série de réactifs organiques (26). L'année suivante, G. BANERJEE, dans une "letter to the editor" publiée dans "Science and Culture" (11), signale alors l'emploi pour la microdétermination spectrophotométrique du Thorium d'un nouveau réactif, l'acide 2-(p-sulfophénylazo)-1,8-dihydroxynaphtalène 3,6-disulfonique, pour lequel il renvoie en particulier à deux références (39) et (47). Il désigne ce réactif sous le sigle SPADNS, et c'est dans une application différente (détermination spectrophotométrique du Zirconium (12)),qu'il précise que ce terme a été choisi par analogie avec l'APANS ou acide-1-(o-arsénophénylazo)-2-naphtol 3,6 disulfonique (THOMASON (52)).

En 1955, G. BANERJEE étudie diverses possibilités apportées par ce colorant :

- détermination titrimétrique du Thorium par une solution de F^- (13), dans un mémoire où il indique de façon détaillée la prépa-

- -

* - Nous remercions ce dernier de son aimable accueil dans le laboratoire.

ration du SPADNS,

- inversement, détermination titrimétrique de l'ion F^- par le Thorium (14).

On trouve alors à cette même époque une série de mémoires concernant à la fois des applications au Thorium et au Zirconium:

- en 1955, G. BANERJEE utilise le SPADNS comme indicateur dans un titrage complexométrique (E.D.T.A.) du Thorium (16) et du Zirconium (15).

- en 1956, DATTA (25) étudie des colorants voisins du SPADNS, dérivés eux aussi de l'acide chromotropique (SNADNS, di - SNADNS, nitroso- SNADNS) et leurs applications analytiques (volumétrie du Thorium et du Zirconium par l'acide oxalique en présence de ces indicateurs, complexométrie du Thorium, volumétrie de l'ion F^-, spectrophotométrie du Thorium, gravimétrie du Thorium et du Zirconium ...)

- en 1957, G. BANERJEE reprend de façon plus détaillée le dosage spectrophotométrique du Thorium (16bis) et celui du Zirconium (17) par le SPADNS, qu'il avait rapidement décrit en 1955 (11 et 12).

Après lui enfin, d'autres auteurs ont utilisé le SPADNS exclusivement avec le Zirconium : BELLACK et SCHOUBOE (18) en 1958, SMITH et CRAWLEY (50) en 1960 et, un peu plus tard, en 1964, KELSO et ses collaborateurs (41), pour un dosage spectrophotométrique du Fluor.

x x x x x

Certains points un peu obscurs ou incomplets dans l'étude apparemment sommaire de la laque Thorium-SPADNS faite par G. BANERJEE, ainsi que des difficultés dans l'application de son dosage volumétrique de l'ion F- (14), nous ont amenée à entreprendre l'étude systématique, par voie spectrophotométrique, de cette laque Thorium-SPADNS et de son comportement avec l'ion F- .

Ayant supposé résolu le problème de la minéralisation du F organique qui a donné lieu, lui aussi, à de nombreux travaux, notre étude approfondie de la laque Thorium-SPADNS fait l'unique objet de ce présent travail, en vue de la mise au point d'un micro dosage aussi simple que possible de l'ion F- .

P L A N
-:-:-:-

Nous avons été amenée d'abord à approfondir l'étude, seulement esquissée par G. BANERJEE (16 bis), de la réaction entre le Thorium et l'acide p-sulfophénylazochromotropique ou SPADNS.

En nous faisant connaître le comportement de la laque Thorium-SPADNS dans différents milieux, elle nous a permis d'entreprendre, en connaissance de cause, l'étude de l'action de l'ion F^- sur la laque Thorium/SPADNS qui nous a conduite à la mise au point du microdosage de cet ion sur des solutions de NaF selon deux techniques opératoires distinctes. Après cette mise au point, nous donnons quelques résultats obtenus dans l'application à des produits organiques fluorés des méthodes que nous proposons.

Ce travail comporte donc deux parties distinctes :

lère partie - Etude spectrophotométrique de la réaction entre le Thorium et le SPADNS (p. 13)

2ème partie - Etude de l'action de l'ion F^- sur la laque Thorium-SPADNS et son application au microdosage de cet ion (p.89)

P R E M I E R E P A R T I E

E T U D E S P E C T R O P H O T O M E T R I Q U E D E L A R E A C T I O N E N T R E L E T H O R I U M E T L E S.P.A.D.N.S.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Nous avons étudié systématiquement les variations du spectre d'absorption de la laque Th/SPADNS avec des quantités variables de SPADNS et de Thorium. Nos observations ont été faites dans diverses conditions de milieu et de pH, en nous inspirant des recherches de BANERJEE (11 à 17).

A la suite de cette étude approfondie, nous aboutissons à la mise au point d'un dosage spectrophotométrique du Th, comme du reste BANERJEE, mais nous serons amenée à comparer nos résultats aux siens.

Plan

Nous exposons donc cette étude en trois chapitres successifs :

1er	Chapitre	- Réalisation des expériences	p. 19
2ème	Chapitre	- Résultats et discussion des résultats	p. 29
3ème	Chapitre	- Application directe au dosage du Th	p. 79

1er Chapitre

REALISATION DES EXPERIENCES

-:-:-:-:-:-:-

I - Matières premières

1/ Nitrate de Thorium

Nous nous sommes servie successivement des produits commerciaux suivants :

a) - $Th(NO3)4$ sans aucune indication d'hydratation, qui s'est révélé contenir 4 molécules d'eau (produit B.L.B. (*) de 1958) P.M.=552,18

b) - $Th(NO_3)_4$, 6 H_2O (produit B.D.H. (**)) P.M.=588,18

Le contrôle de ces produits par dosage du Th a été effectué :

- soit par calcination à l'état de ThO_2
- soit par complexométrie à pH 2,5 - 3 en présence de violet de pyrocatéchine (3)

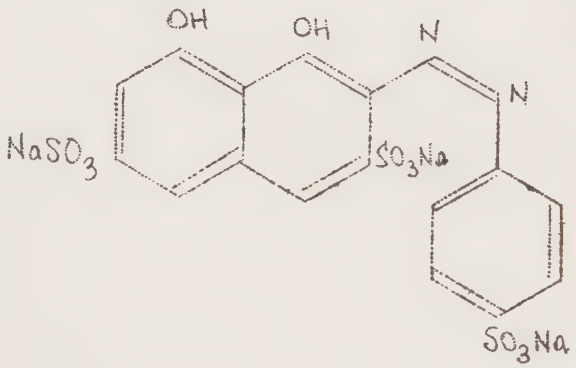
- -

(*) - Laboratoire du Bois de Boulogne : 33, av. Voltaire, Puteaux.

(**)- British Drug Houses - par : Serlabo 24, r. Saint-Gilles, Paris 3°

2/ S.P.A.D.N.S.

ou sel trisodique de l'acide p-sulfophénylazo 1,8 dihydroxynaphtalène 3,6 disulfonique



Formule brute : $C_{16}H_9O_{11}N_2S_3Na_3$

P.M. = 570,4

La préparation du SPADNS à partir de l'acide chromotropique et de l'acide sulfanilique diazoté, a été indiquée par BANERJEE (13).

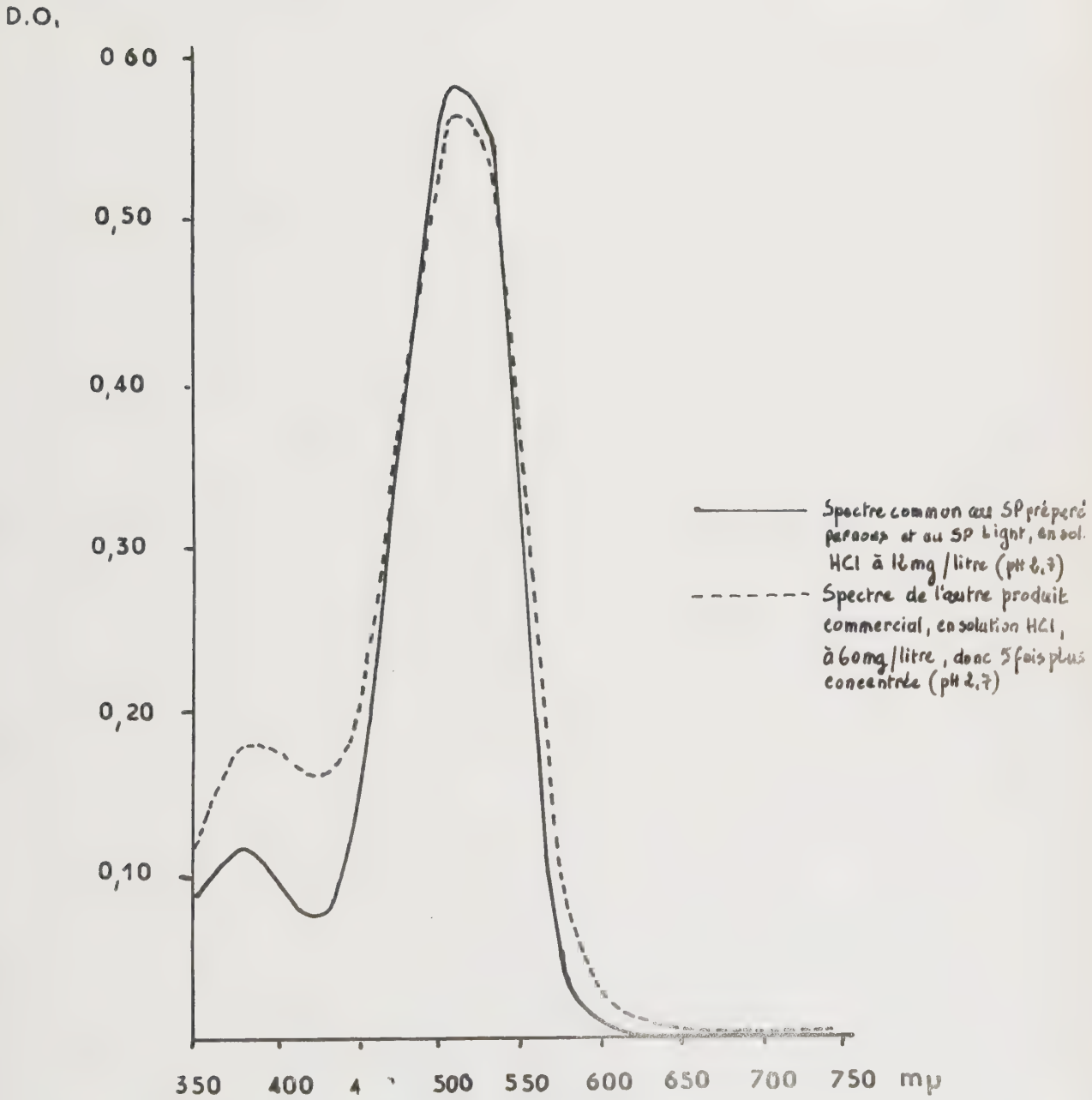
Le SPADNS se présente sous la forme d'une poudre rouge écarlate, soluble dans l'eau. Le pH des solutions aqueuses est voisin de 7 à 7,3. Le spectre d'absorption de la solution aqueuse est décrit p.31 (graphiques 2 et 3).

On trouve actuellement dans le commerce :

a) un produit identique au point de vue aspect et au point de vue spectre à celui que nous avons préparé selon les indications de BANERJEE, et que nous avons employé indifféremment avec ce dernier (*) ;

(*) - Un produit de cette qualité nous a été fourni par la maison Light et Cº Ltd, Colnbrook, par l'intermédiaire de Serlabo : 24, rue Saint-Gilles ,Paris , 3ème.

GRAPHIQUE 1



Spectres comparatifs de différ échantillons de SPADNS

b) un produit d'un rouge beaucoup plus sombre et donnant un spectre légèrement différent.

Les spectres comparatifs de ces produits sont présentés au graphique 1.

3/ - Acide chlorhydrique officinal (d=1,175)

Acétate de sodium à 3 molécules d'eau R.P.

Acide acétique cristallisable R.P.

Chlorure de sodium R.P.

II.- Réactifs

- R. (1) : solution aqueuse de Nitrate de Thorium 0,004 M

(à 0,928 g Th/l.),

soit 2,209 g de nitrate de thorium à 4 molécules d'eau

" 2,353 g " " " " " 6 " "

pour un litre de solution.

(conservation excellente)

- R. (2) : solution aqueuse de SPADNS (*)

Nous avons utilisé successivement :

R. (2) a : solution aqueuse à 0,200 g SP par litre,

préconisée par BANERJEE.

R. (2) b : solution 0,004 M , soit 2,282 g SP/litre

Les correspondances entre ces deux solutions sont les suivantes :

(*) - Nous désignerons dorénavant dans le texte ce composé par le sigle SP.

1 ml de solution à 0,2 p.1000 = 200 µ g de SP = 0,088 ml de solution 0,004 M

1 ml de solution 0,004 M = 11,4 ml de solution à 0,2 g/litre.

(conservation excellente)

- R. (3) : Solution dite "tampon" de BANERJEE (14), que nous nommerons de préférence, comme plus exact "réactif salin de BANERJEE"

  - solution M d'acétate de sodium 100 ml
  - acide chlorhydrique M 97 ml
  - eau distillée q.s.p. 500 ml

  Le pH de ce réactif est de 3,1

- R. (4) : Solution chlorhydrique au centième (V/V)

  - acide chlorhydrique (d= 1,175) 1 volume
  - eau distillée 99 volumes

  Le titre de cette solution est voisin de 0,135 N

- R. (5) : Solution molaire d'acétate de sodium à 3 molécules d'eau à 136 g Na CH_3COO par litre

- R. (6) : Solution molaire d'acide acétique à 60 g de H CH_3COO par litre

- R. (7) : Solution molaire de chlorure de sodium à 58,5 g de NaCl par litre

(Voir R. (8) p. 92).

III - Réalisation des expériences.

i/ - Nous avons tout d'abord réalisé nos expériences dans deux milieux différents :

a) milieu dit "salin", en présence du réactif salin de BANERJEE (R.3),

b) milieu exclusivement chlorhydrique.

Dans chacun de ces milieux, nous avons étudié systématiquement l'influence de doses variées à la fois de Thorium (*) et de SP. Pour atteindre ce but, nous avons réalisé deux groupes d'expériences :

1er groupe : Addition de doses croissantes de Th à une dose fixe de SP.

Nous avons commencé avec une dose déterminée arbitraire de SP, en y ajoutant des doses croissantes de Th. Nous avons fait ensuite une deuxième expérience de même type avec une dose de SP un peu plus élevée en y ajoutant encore des quantités croissantes de Th, et ainsi de suite, une troisième, une quatrième expérience etc ... De telle sorte que, à l'intérieur de ce groupe, chaque série d'expériences est caractérisée par une quantité constante de SP et des doses variées de Th.

En pratique, dans une série de tubes jaugés à 50 ml, on mesure :

(*) - Le thorium sera désigné dorénavant par son symbole Th.

- soit 2 ml de réactif salin de BANERJEE (R.3) pour le milieu salin
  soit 0,4 ml d'acide chlorhydrique au centième (R.4) pour le milieu exclusivement chlorhydrique
- la quantité fixe de SP choisie (R.2a)
- des quantités croissantes de Th (R.1)
- de l'eau distillée q.s.p. 50 ml

on agite par retournement. Le mode de lecture de ces expériences est exposé au paragraphe suivant (§ IV).

2ème groupe : Addition de doses croissantes de SP à une dose fixe de Th.

Ce deuxième groupe a été constitué sur le même principe que le premier, mais chaque série d'expériences est caractérisée cette fois, à l'intérieur du groupe, par une quantité constante de Th et des doses variées de SP .

En pratique, dans une série de tubes jaugés à 50 ml, on mesure :

- soit 2 ml de réactif salin de BANERJEE (R.3) pour le milieu salin
  soit 0,4 ml d'acide chlorhydrique au centième (R.4) pour le milieu exclusivement chlorhydrique.
- la quantité fixe de Th choisie (R.1)
- des doses croissantes de SP (R.2a)
- de l'eau distillée q.s.p. 50 ml

on agite par retournement. Le mode de lecture est identique à celui du 1er groupe.

Les résultats des deux groupes d'expériences de cette "étude systématique", présentés et discutés au chapitre suivant (2ème chapitre), font l'objet du § I p. 35 pour le milieu salin et du § II p. 58 pour le milieu exclusivement chlorhydrique.

2/ - Pour compléter ces séries d'expériences, nous avons effectué un autre groupe d'expériences pour étudier l'influence de doses croissantes de trois électrolytes sur une laque Th/SP déterminée.

Dans une série de tubes jaugés à 50 ml, on mesure :

1 ml de R.1 (Th)

1 ml de R.2a (SP)

et des quantités croissantes allant de 0 à 2 ml d'une des solutions molaires suivantes :

R.5 (acétate de sodium)

R.6 (acide acétique)

R.7 (chlorure de sodium)

Chaque tube est ajusté à un pH voisin de 3 par addition en quantité voulue d'acide chlorhydrique dilué (opération effectuée au pHmètre) puis complété au trait de jauge et agité.

Les résultats de ces expériences sont présentés et discutés au § III (p. 73) de"l'étude systématique" du chapitre suivant (2ème chapitre).

IV - Lecture des expériences.

Par suite d'un changement d'instrument au cours de nos recherches, la lecture est faite, en cuve de 10mm , pour les premières expériences en pourcentage de transmission au spectrophotomètre Spectral Junior Jouan, et par la suite en centième de D.O. au spectrophotomètre Jean et Constant (modèle U.V.), au bout de 5 à 10 minutes environ, les colorations restant du reste très stables comme nous le verrons plus loin.

1/- Etude des variations de la longueur d'onde "λm" du maximum d'absorption.

Les chiffres sont relevés de 10 mμ en 10 mμ entre 350 et 700 mμ et de 5 mμ en 5 mμ au voisinage du maximum, et ultérieurement, connaissant l'allure générale des spectres, dans une zone plus étroite de λ : entre 440 et 700 mμ environ.

Les lectures sont faites selon deux modes différents :

- a) soit en prenant l'eau comme milieu de référence
- b) soit en substituant à l'eau la solution de SP correspondant à l'expérience.

Dans les deux cas, l'interprétation des résultats est entachée d'une cause d'erreur. Dans le premier mode de lecture, le spectre propre du SP non transformé en laque vient s'ajouter au spectre de la laque. Dans le deuxième mode de lecture, le zéro de l'appareil est réglé sur une quantité fixe de SP, qui est la quantité globale

de SP employé dans l'expérience avant réaction, et qui ne correspond donc pas réellement à l'excès de SP, variable avec chaque tube.

2/ - Détermination de la variation de la D.O. à une λ déterminée, seulement lorsque la λ du maximum d'absorption est identique pour tous les tubes de l'expérience, principalement en prenant le SP comme solution de référence.

2ème chapitre

RESULTATS ET DISCUSSION DES RESULTATS

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Nous présenterons successivement :

1 - L'aspect général des spectres d'absorption

2 - L'étude systématique de la formation de laque Th/SP dans divers milieux:

I - milieu "salin" de BANERJEE

II - milieu exclusivement chlorhydrique

III - autres milieux salins divers

IV - conclusions.

1 - Aspect général des spectres d'absorption

A/ - Spectres dans le visible

Nous donnons comme exemple, au graphique 2 :

a) - d'une part, le spectre obtenu, en milieu chlorhydrique, à partir de 3 ml de solution de SP (R.2a) complétés à 50 ml (α)

b) - d'autre part, les spectres obtenus, dans les mêmes conditions, à partir de la même quantité de SP à laquelle on a ajouté 40 ml de solution de Th (R.1)

. soit en prenant l'eau comme milieu de référence (β)

. soit en prenant comme solution de référence la solution de SP correspondante (γ).

a) Spectre de SP

En l'absence de Th, le SP, présente deux bandes d'absorption

- l'une très faible entre 350 et 400 mμ environ
- l'autre beaucoup plus prononcée, dont le maximum se situe vers 510 - 520 mμ .

b) Laque Th/SP

. Après addition de Th au SP, on observe en prenant l'eau comme milieu de référence, un spectre dont l'aspect général est

analogue au précédent, mais dont les deux maximums se trouvent décalés vers les grandes longueurs d'onde. Ces maximums d'absorption, variables comme nous le verrons selon les concentrations respectives de Th et SP, et selon le milieu de l'expérience, se situent dans la région de 400 mμ pour la petite bande d'absorption, et aux alentours de 560 mμ pour la bande de beaucoup la plus importante.

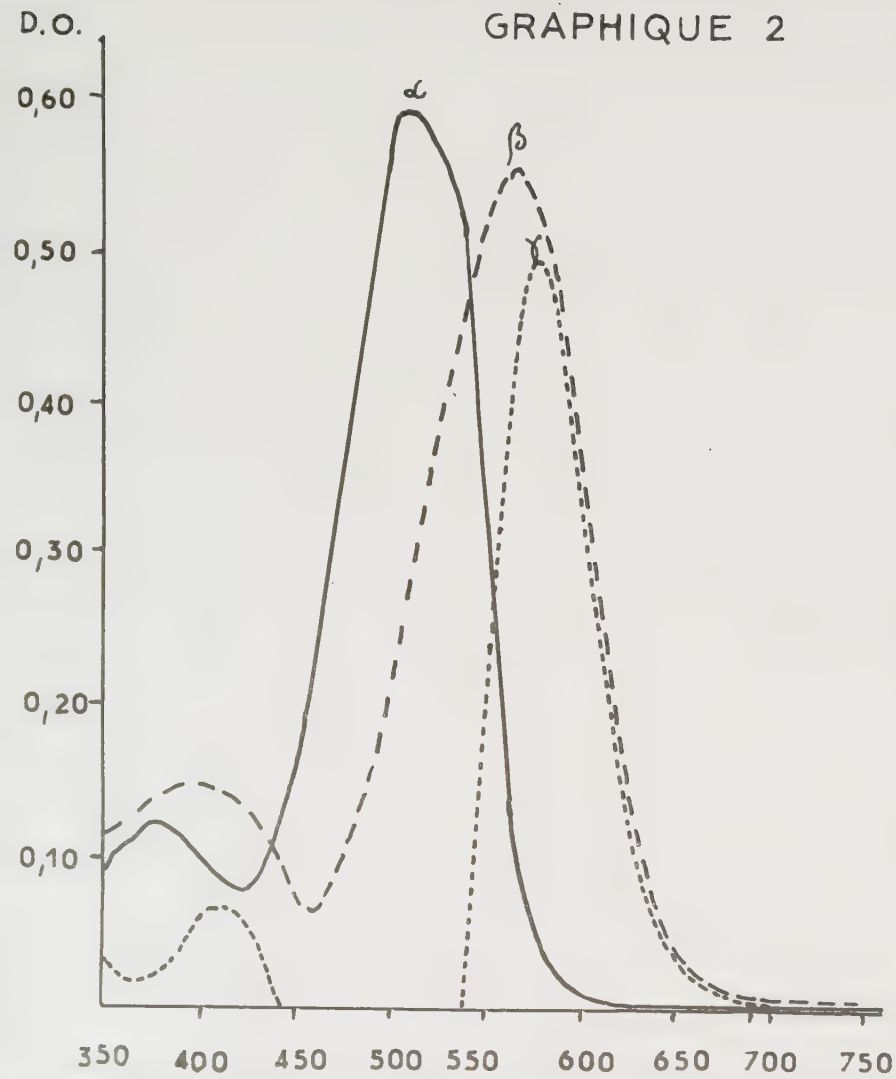
. Si nous prenons comme solution de référence la solution de SP correspondant à l'expérience, le spectre obtenu avec la laque Th/SP comporte un pic de faible importance dans les petites λ (vers 420 mμ) et un autre pic, beaucoup plus important, dont le maximum se place vers les 580 mμ .

Dans tous les cas, nous nous occuperons exclusivement de la bande d'absorption la plus importante.

B / - Spectres en U.V.

Nous avons tenu à rechercher si la zone U.V. ne serait pas plus favorable à l'étude que nous poursuivions. L'examen du graphique 3 montre qu'il n'en est rien. Nous avons porté sur ce graphique, outre le spectre complet du SP seul et de la laque Th/SP, celui du Th seul. Ce dernier montre que l'accroissement de l'absorption de la laque vers 240 mμ est due au Th. Cet accroissement est trop brutal pour que nous puissions l'utiliser pour une détermination quantitative.

GRAPHIQUE 2



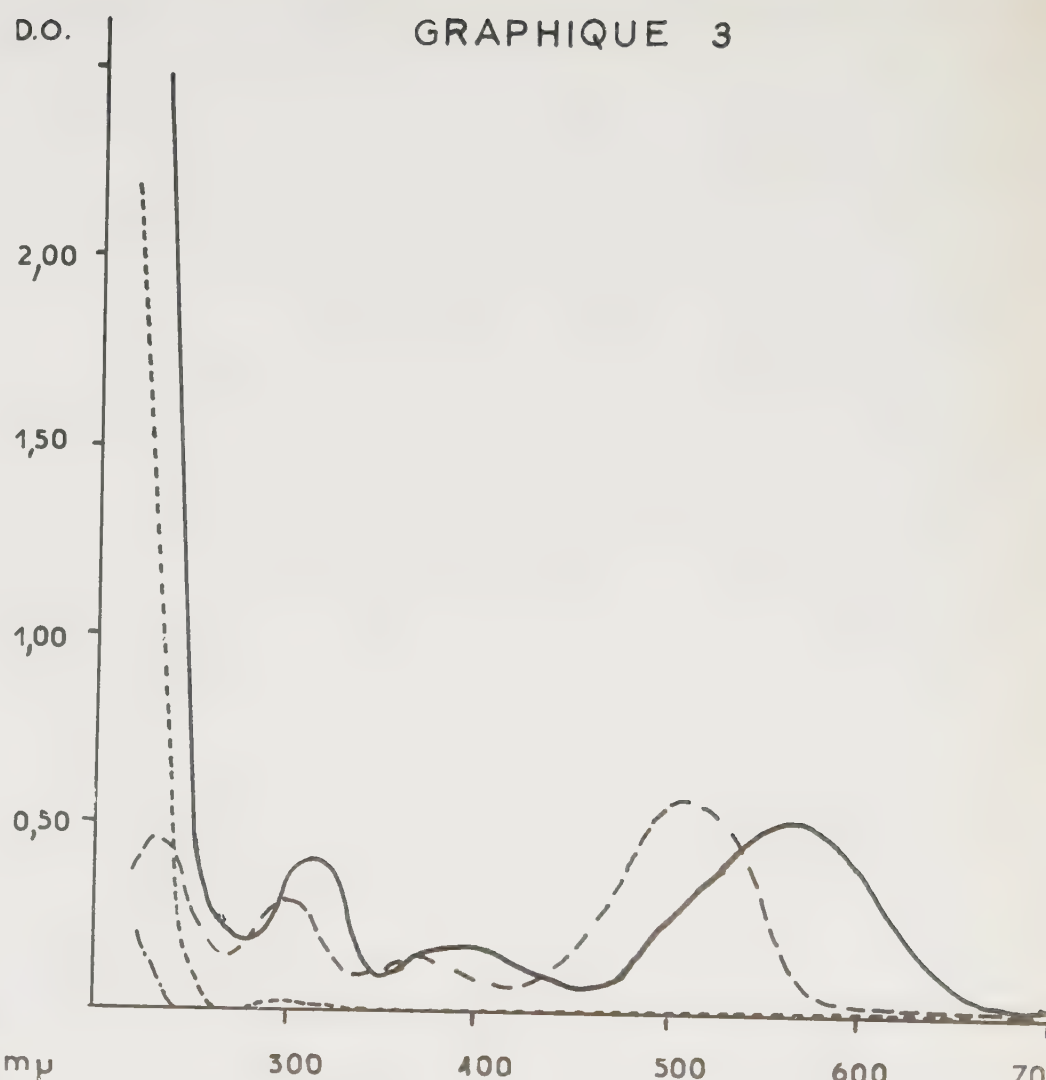
Spectres d'absorption du SPADNS et de la laque Th/SP en milieu HCl (pH 2,7)

——— SP (α) : (3ml R.2a dans 20ml) solution de référence = eau

— — — Laque Th/SP = (3ml R.2a + 40ml R.1 dans 50ml)
(β) : solution de référence : eau

- - - - - - (γ) : solution de référence : SP

GRAPHIQUE 3



Différents spectres obtenus en prenant l'eau distillée comme référence de lecture

——— Laque Th/SP (49ml Th R.1 + 0,25ml SP R.2b) milieu HCl, pH 2,3

— — — SP seul (0,25ml R 2b. dans 50ml) milieu HCl, pH 2,3

- - - - - - Th seul (40 ml R.1 dans 50ml) sans HCl ni tampon, pH 3,8 environ

—·—·— HCl au 1/100e (v/v)

2 - Etude systématique

L'étude systématique, par voie spectrophotométrique, de la formation de laque Th/SP a été conduite dans diverses conditions de milieux, et tout d'abord en présence du "réactif salin" que BANERJEE préconise pour le dosage volumétrique du F par le Th en présence de SP (14), puisque notre but premier est l'utilisation de la réaction du F sur la laque Th/SP.

Devant les résultats obtenus, nous avons alors été amenée à étudier le comportement de la laque Th/SP en milieu exclusivement chlorhydrique, et nous avons comparé les résultats obtenus dans ces deux milieux.

Enfin, nous avons examiné succinctement l'influence de quelques électrolytes sur la formation de laque.

Nous présentons donc nos résultats en trois paragraphes :

I - Expériences en milieu salin de BANERJEE (p. 35)

II - Expériences en milieu exclusivement chlorhydrique (p.58)

III - Extension à quelques autres milieux (p. 73).

Enfin, dans un IVème paragraphe, nous présentons les conclusions de cette étude (p. 77) .

I - Etude du comportement de la laque Th/SP en milieu salin

Cette étude systématique, faite en présence du réactif à l'acétate de sodium-acide chlorhydrique (R.3), et qui n'a pas été entreprise, à notre connaissance, par BANERJEE, a porté sur des solutions aqueuses contenant, dans un volume total de 50 ml, des quantités variables de Th (R.1) et de SP (R.2a) en présence de 2 ml de réactif salin (R.3). Le pH final des tubes varie de 3,0 à 3,5 environ.

§ 1 et 2 - Nous présentons et commentons successivement les résultats obtenus selon les deux modes de lecture précédemment indiqués (p.26) en prenant comme milieu de référence :

1 - l'eau distillée ..... p. 36

2 - le SP ..... p. 50

et en étudiant, pour chaque mode de lecture :

a - l'influence de l'addition de quantités croissantes de Th à des doses fixes de SP.

b - l'influence de l'addition de quantités croissantes de SP à des doses fixes de Th (voir ler. chapitre § III, p.23)

§ 3 - Enfin, nous examinons succinctement l'influence du pH sur le comportement d'une laque Th/SP équimolaire. (p.56)

1 / Expériences lues en prenant l'eau comme milieu de référence

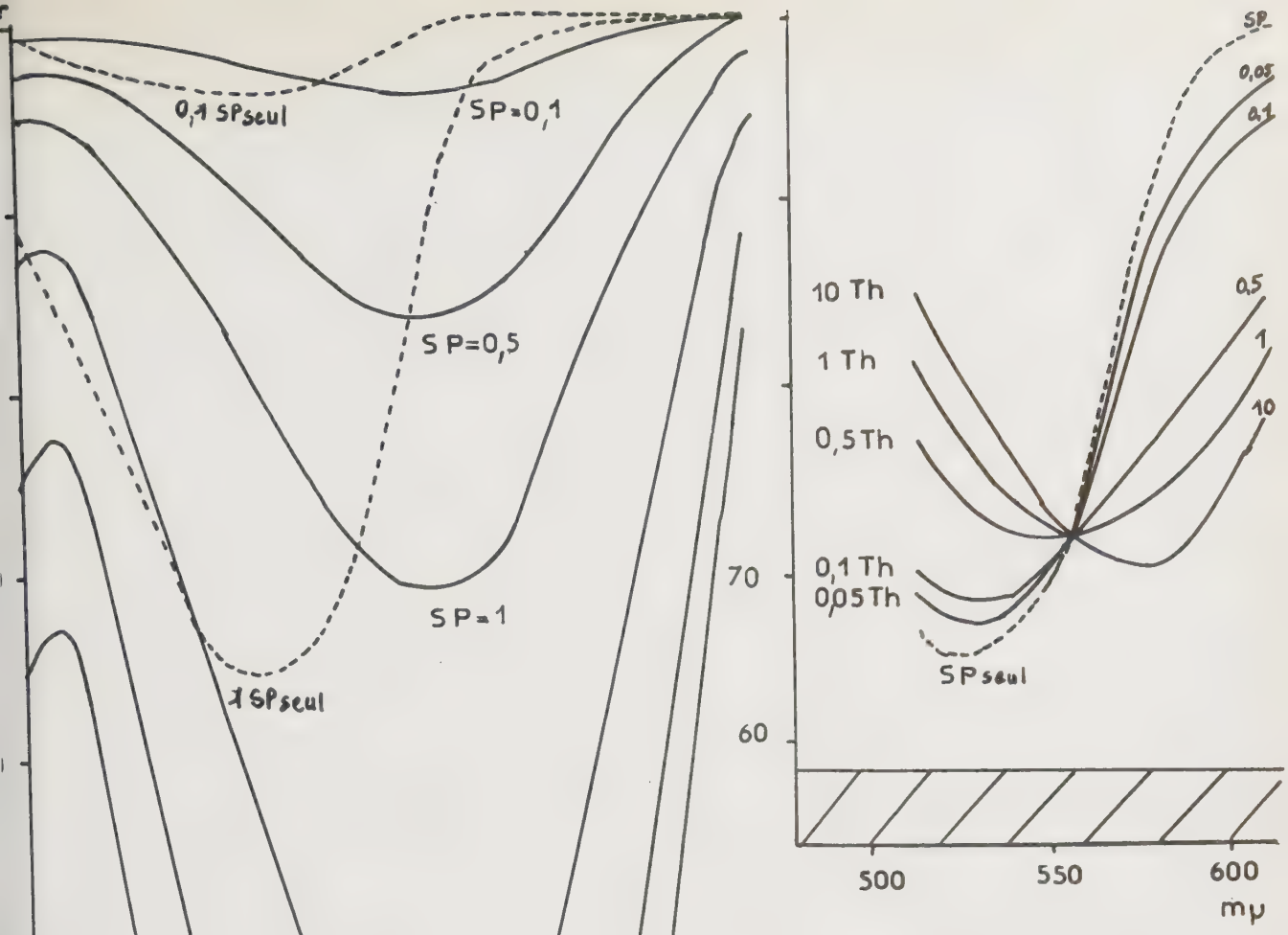
Phénomène de dissociation de la laque

A - Etude des variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption " λ m"

Nous avons suivi, au spectrophotomètre, l'évolution du spectre d'absorption de la laque Th/SP, en faisant croître la concentration de l'un des éléments (Th ou SP) tout en maintenant l'autre constante.

Nous donnons à titre d'exemple, l'évolution du spectre d'absorption d'une laque constituée à partir de 5 ml de R.1 (Th) en fonction de l'augmentation de la concentration en SP (graphique 4) et celle du spectre d'une laque constituée à partir de 1 ml de R.2a (SP) en fonction de l'accroissement de la concentration en Th (graphique 5).

De ces spectres, nous ne retenons finalement, comme caractéristique pour notre étude, que la valeur de la longueur d'onde atteinte au maximum d'absorption, soit " λ m".



GRAPHIQUE 5

Evolution d'un spectre d'absorption de la laque Th/SP constituée à partir d'une dose fixe de SP (1 ml R.La) et de différentes doses de Th (en ml de R.1), milieu salin, référence : eau distillée

---- SP pur
—— Laque

GRAPHIQUE 4

Evolution d'un spectre d'absorption de la laque Th/SP constituée à partir d'une dose fixe de Th (5 ml R.1) et de différentes doses de SP (en ml de R.La), milieu salin, référence : eau distillée

------ SP pur
—— Laque

Résultats expérimentaux

Les résultats de nos expériences sont présentés d'abord sous forme de tableaux. De ces tableaux, nous avons extrait certains résultats pour les traduire en graphiques.

Dans toutes nos expériences, le titre des solutions étudiées est, au maximum, pour chaque constituant, de 8×10^{-4} M.

La détermination des " λ m" reste forcément quelque peu imprécise par suite, d'une part, dans certains cas, des caractéristiques de la bande d'absorption (largeur - aplatissement) dont nous cherchons à fixer le sommet (λ m), d'autre part, de diverses influences extérieures, telles que température, précision et reproductibilité des mesures, etc ...

Le phénomène d'ensemble observé n'est donc peut-être pas fixé avec une précision rigoureuse, mais son allure parait déterminée avec une approximation qui nous a paru suffisante, comme nous le verrons à propos del'interprétation des graphiques.

a) - Expériences à SP constant et à Th croissant

L'addition de doses croissantes de Th se traduit ici, pour l'observation directe visuelle, par le passage de la teinte rouge - orangé de la solution de SP à une teinte de plus en plus violette.

Les résultats obtenus au spectrophotomètre sont groupés dans le tableau I (p. 39)

b) - Expériences à Th constant et à SP croissant

Les résultats sont groupés dans le tableau II (p. 40)

c) - Comparaison des deux séries d'expériences

La disposition de nos deux premiers tableaux nous permet de les superposer et de les réduire ainsi en un seul donnant les variations de λ m en fonction à la fois du SP et du Th (tableau III)(p.41)

Sur ce tableau général, nous n'avons porté cette fois, dans les cas où la bande d'absorption est trop aplatie à son sommet, que les valeurs moyennes de λ m. Nous avons alors encadré la valeur retenue pour λ m par deux tirets.

Dans l'ensemble, les deux séries d'expériences se recoupent bien, malgré les conditions expérimentales inévitablement un peu variables. Nous n'avons donc marqué qu'une seule λ m lorsque les chiffres provenant des deux tableaux concordent. Dans le cas contraire, assez rare, nous avons noté le chiffre retenu au tableau II au-dessous du chiffre retenu au tableau I.

Tableau I

Déplacement de λ m pour des doses fixes de SP en fonction de la conc. en Th-Mil. salin-Ref. eau distillée

SP fixe exprimé en ml de sol. à 0,2 p. 1000 (R. 2a)	Th variable exprimé en ml. de solution 0,004 M (R.1)														
	0	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	2,5	5	10	50	100	1.000
0,05															
0,1															
0,5															
1	510 520	510 520	520		540		540				560 565	560 570	560 565	560 565	560 565
2															
2,5		520	520	530	530 540	540	540	540 550		550 560	560				
4															
5			520		530	540	540		550	550	560				
7,5															
10			520	530	530	530	540	540		550 560	560 565				
20			510 540		530 540		530 540		540 570		565 580	565 570			
50					500 560		500 560		560 580		560 600	560			

Ce tableau représente une série d'expériences dont chacune correspond à une dose fixe choisie de SP. Ces doses fixes de SP sont portées en ordonnée. En abcisse sont portées les doses croissantes de Th. Nos résultats donnent, exprimés en m μ , la λ m observée dans chaque cas ; plusieurs nombres sont notés lorsque le sommet est trop aplati et que la λm ne peut être déterminée avec précision. Les résultats d'une même expérience se trouvent sur une même ligne horizontale.

Tableau II

Déplacement de λ m pour des doses fixes de Th en fonction de la conc. en SP - Mil. salin-Réf. eau distillée

SP Variable exprimé en ml. de sol. à 0,2 p. 1.000 (R. 2a)	Th fixe exprimé en ml. de solution 0,004 M (R. 1)														
	0	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	2,5	5	10	50	100	1000
0,05	510 515		510 530												
0,1			510 530								560			550 560	
0,5			515 525								560			560 565	
1			515 525				540				560		560 570	560 565	
2	510 515		520												
2,5											560			560 565	
4							540								
5			515 520								560			560 565	
7,5											560			560 570	
10	510 530						540				560 580			565	

Ce tableau représente une série d'expériences dont chacune correspond (à l'inverse du tableau I) à une dose fixe de Th, et ces doses fixes sont portées en abcisse. En ordonnée sont notées les doses croissantes de SP.

Remarque : Le Th et le SP, pour des raisons pratiques qui s'expliquent à la page suivante ont ici les mêmes coordonnés que dans le tableau précédent. Aussi, contrairement à ce dernier, les résultats d'une même expérience se trouvent cette fois sur une même ligne verticale. De toute façon, nos résultats donnent exprimée en m μ, la λ m

Tableau III

Déplacement de λ m (1) en fonction à la fois de la conc. en SP(2) et en Th (3) Mil. salin-Réf. eau distillée

	Th(3)	0	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	2,5	5	10	50	100	1000
SP																
0,05		-512-		-520-												
0,1				-520-								560			-555-	
0,5				-520-								560			-562-	
1			-515-	-520-		540		540				561 560	-563-	-562-	-562-	-562-
2		-512-		520												
2,5				520	530	-535-	540	540	-545-		-555-	560			-562-	
4								540								
5				-520		530	540	540		550	550	560			-562-	
7,5												560			-565-	
10		-520-		520	530	530	530	540	540		-555-	-562- -570-			565	

(1) exprimée en m μ .
(2) exprimée en ml de solution à 0,2 p. 1000 (R.2a)
(3) exprimée en ml de solution 0,004 M (R.1)

Présentation des résultats en graphiques

Les valeurs du tableau global précédent (tableau III) sont traduites en deux graphiques, donnant les variations de λ_m

- l'un en fonction de la concentration en Th (graphique 6)
- l'autre en fonction de la concentration en SP (graphique 7)

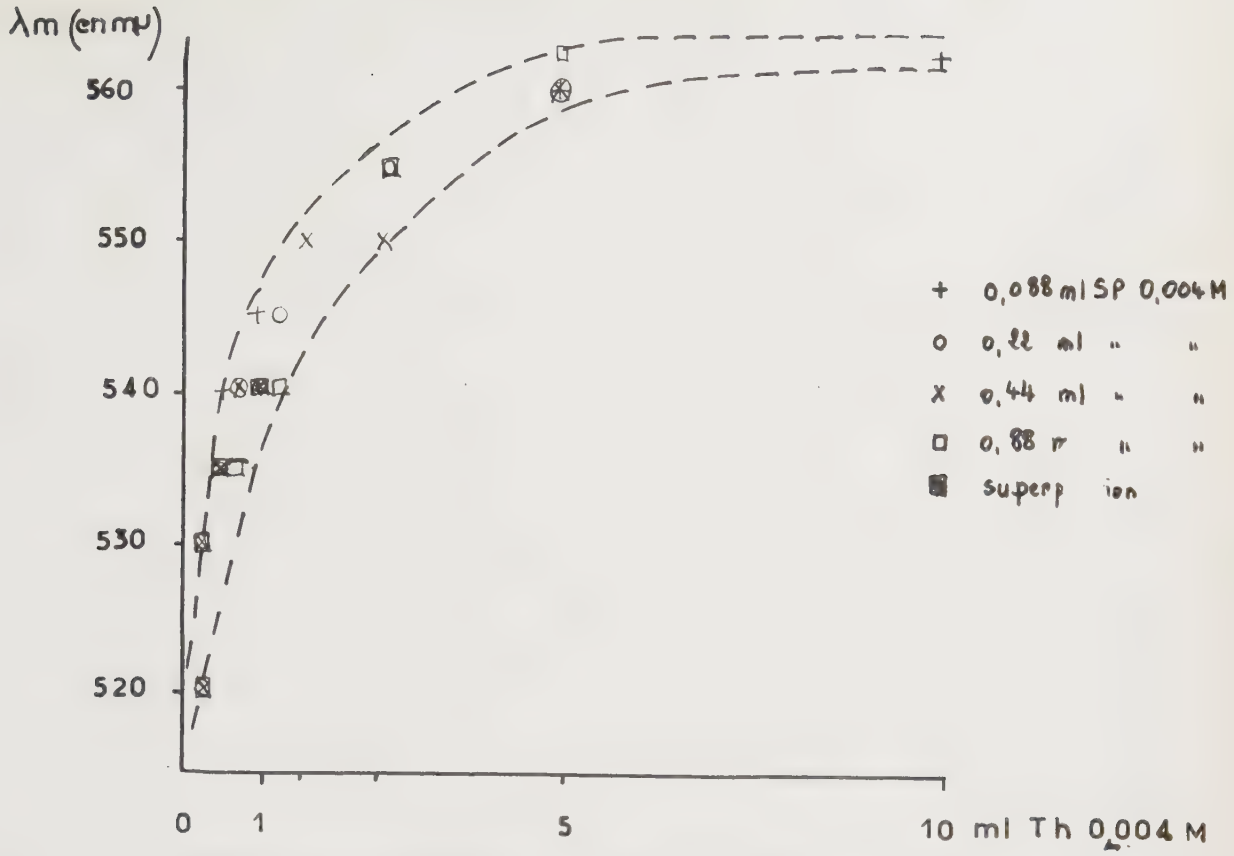
Dans ces graphiques, nous avons cru préférable, à la suite de résultats ultérieurs, d'exprimer les concentrations des solutions à la même concentration moléculaire de 0,004 M, qu'il s'agisse du SP aussi bien que du Th, afin de faciliter la comparaison des graphiques entre eux. (La correspondance entre la solution de SP à 0,2 p.1000 -R.2a - mentionnée dans les tableaux, et la solution de SP 0,004 M - R.2b - mentionnée sur les graphiques, est indiquée au premier chapitre, § II, p.21).

a) Déplacement de λ_m en fonction des quantités croissantes de Th, pour différentes doses fixes de SP (graphique 6).

Nous avons porté en abcisse les doses croissantes de Th et en ordonnée les λ_m exprimées en mμ .

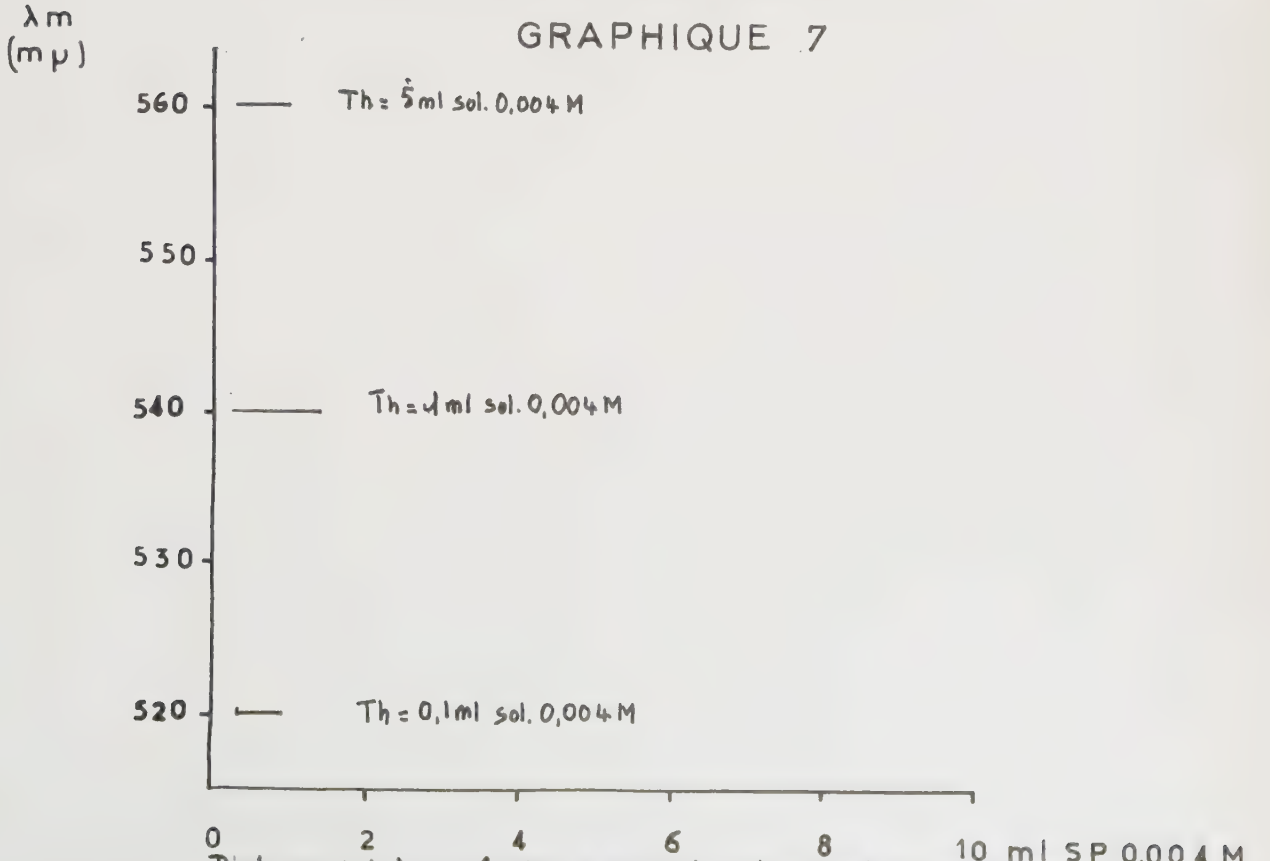
Pour des raisons de clarté, nous avons jugé préférable, plutôt que de tracer les quatre courbes correspondant respectivement à chacune des quatre doses fixes de SP étudiées, de marquer par des notations distinctes les points correspondant à chacune de ces doses.

GRAPHIQUE 6



Déplacement de λm en fonction de quantités croissantes de Th pour différentes doses fixes de SP - milieu salin - référence : eau distillée

GRAPHIQUE 7



Déplacement de λm en fonction de quantités croissantes de SP pour différentes doses fixes de Th - milieu salin - référence : eau distillée

\+ 1 ml solution SP à 0,2 p.1000, soit 0,088ml de SP 0,004 M

o 2,5 ml " " " " , " 0,22 ml " " "

x 5 ml " " " " , " 0,44 ml " " "

□ 10 ml " " " " , " 0,88 ml " " "

(superposition ⊠)

Il apparaît que l'addition progressive de Th à une dose donnée de SP provoque un déplacement de λm, depuis 515 mμ (λm du SP pur) pour Th = 0 , jusqu'à une valeur limite de 560 - 565 mμ , valeur pour laquelle on pourrait admettre que tout le SP contenu dans le milieu se trouve sous forme de laque Th-SP,la présence d'un excès de Th, incolore, n'ayant plus d'action sur λm (palier). Les λm intermédiaires observées doivent être considérées comme résultant de la superposition en proportion progressivement variable, du spectre de la laque Th/SP formée et de celui du SP excédentaire.

Malgré de fortes irrégularités, dont nous avons plus haut (p.37) cru pouvoir indiquer l'origine et qui nous ont obligée à adopter ce système de notation, nous voyons nettement d'après le graphique que, pratiquement, les tracés correspondant aux différentes doses fixes de SP se répartissent dans une zone étroite, puisque même ils se chevauchent plus ou moins. Et il semble bien que, dans la limite des doses de SP et des rapports de dose Th/SP étudiés, λm atteint, quelle que soit la dose de SP, une valeur limite, voisine de 565 mμ ,

caractéristique d'une quantité de Th relativement constante ou tout au moins de même ordre : de 5 à 10 ml de solution 0,004 M.

Sur le graphique, nous avons délimité entre deux tracés la zone moyenne où se situe ce phénomène paradoxal dans lequel on constate que la dose de SP n° parait pas intervenir sensiblement dans le déplacement de λ m produit par l'accroissement de la concentration du Th. Nous allons du reste retrouver plus nettement ce même phénomène sous une autre forme, dans le graphique suivant.

b) Déplacement de λ m en fonction des quantités croissantes de SP, pour différentes doses fixes de Th (graphique 7).

Les doses croissantes de SP, exprimées en ml de solution 0,004 M, sont portées en abcisse, et les λ m, exprimées en mμ , en ordonnée.

Dans le même souci de clarté, nous avons choisi pour établir ce graphique, trois doses fixes seulement de Th, couvrant un éventail suffisant des doses de Th étudiées : 0,1 - 1 - 5 ml de solution 0,004 M.

Notons que les doses croissantes de SP s'étendent (comme du reste pour le graphique 6) de 0,01 à 1 (ou parfois 2) ml de solution 0,004 M . Au-delà de ces doses, nos observations sont en effet limitées par une valeur trop élevée de la D.O. ou par l'impossibilité de préciser la λ correspondant au maximum d'absorption dans une bande qui présente un sommet beaucoup trop aplati.

Dans ces limites ainsi imposées à l'expérience, nous aboutissons, pour les trois doses de Th choisies, à un tracé horizontal, ce qui met en évidence, mais de façon encore plus nette, un autre aspect du même paradoxe : pour une concentration fixe en Th, λ m paraît indépendant de la quantité de SP, et ne varie que si l'on change cette dose fixe de Th.

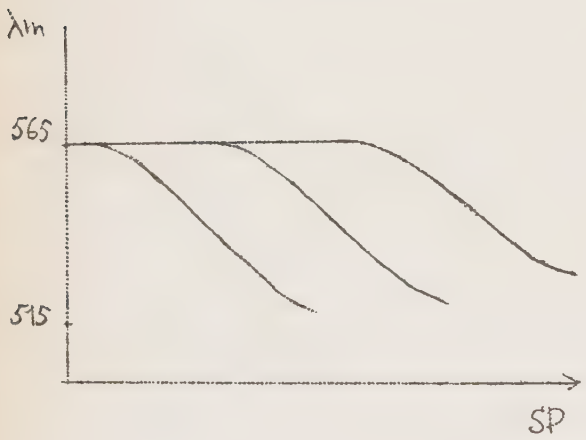
Nous allons voir comment nous pouvons interpréter ces résultats dont l'apparence est assez énigmatique au premier abord.

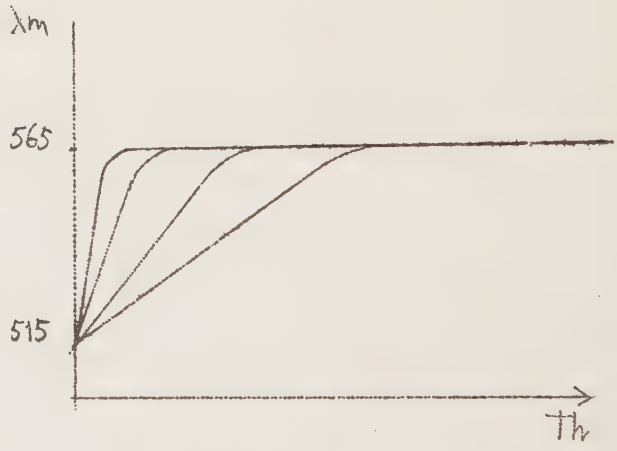
B - Interprétation des résultats

Si nous admettons comme hypothèse que Th et SP se combinent toujours dans les mêmes proportions (ce fait a été établi ultérieurement) il paraît logique de renoncer à admettre que le Th présent dans le milieu, fixe, au fur et à mesure de son addition, et ceci jusqu'à saturation, la totalité du SP ajouté, en donnant naissance à de la laque Th/SP (et inversement que le SP présent dans le milieu, fixe le Th en totalité jusqu'à saturation , au fur et à mesure de son addition).

En effet, s'il en était ainsi (c'est-à-dire si le Th du milieu fixait complètement tout le SP ajouté jusqu'à ce qu'il soit saturé par lui), le graphique 7 comporterait, non pas des tracés horizontaux mais des courbes descendantes et partant toutes de 565 mμ , puisque, avant que le SP ne soit en excès, seule serait présente, en

apparence du moins, de la laque pure, traduite par une λm de 565 mμ (puisque le Th en excès n'absorbe pas dans le visible), tandis qu'au contraire dès que le SP se trouve en excès, le spectre de ce dernier se superposerait à celui de la laque et la λm en résultant devrait s'éloigner peu à peu de 565 mμ (laque sans excès de SP) pour se rapprocher de 515 mμ (SP pur), sans du reste jamais pouvoir atteindre cette valeur. Le graphique 7 devrait donc avoir approximativement l'aspect du graphique 8.





Tracé théorique du déplacement de λ m

Graphique 8 : pour une dose fixe de Th en fonction de quantités croissantes de SP.

Graphique 9 : pour une dose fixe de SP en fonction de quantités croissantes de Th.

Pour le graphique 6, il serait de même logique de penser (dans l'hypothèse où le SP du milieu fixerait tout le Th ajouté jusqu'à en être saturé) que, si pour une dose fixe (*) de 1 SP on aboutit

---

(*) - Dorénavant, une dose 1, sans spécification d'unité, signifiera toujours 1 ml de solution 0,004 M, qu'il s'agisse de Th ou de SP.

au palier de 565 mμ avec une concentration en Th voisine de 10, pour une dose fixe de SP 10 fois moindre, soit 0,1 SP, on devrait aboutir au palier de 565 mμ pour une concentration en Th, elle aussi, 10 fois moindre, soit voisine de 1. Or, nous avons vu qu'il n'en est rien, puisque avec 0,1 SP et 1 Th nous n'aboutissons qu'à une λ m de 545 mμ etqu'il faut atteindre 5 Th pour parvenir au palier. (Le graphique 6 devrait donc présenter un aspect voisin de celui du graphique 9).

Autrement dit, nous devons admettre que l'on n'observe pas une proportionnalité linéaire entre la dose fixe de SP choisie et la dose minimale de Th qui permet d'aboutir au palier de 565 mμ , ou, si l'on préfère, que les concentrations relatives des deux constituants, SP et Th, nécessaires à la saturation (donc à l'obtention du palier) ne sont pas dans un rapport fixe, ou encore qu'il ne suffit pas d'opposer Th et SP dans des proportions données pour obtenir une laque "saturée",(c'est-à-dire pure , sans excès de l'un ou l'autre de ses deux constituants , ni présence simultanée des deux constituants non combinés).

Phénomène de dissociation de la laque

Ces observations nous ont suggéré que, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, la combinaison Th/SP pouvait, dans certaines conditions expérimentales, n'être pas complète, et ne le devenait sans doute qu'à partir d'une concentration suffisante de ses consti-

tuants. Au-dessous de cette concentration, la combinaison Th/SP est plus ou moins dissociée et il subsiste des proportions de SP libre, et aussi par conséquent de Th, d'autant plus fortes que le milieu est moins concentré. La persistance de ce SP libre se traduit alors par un recul de λ m vers les plus basses longueurs d'onde.

Les résultats obtenus en pratique seraient alors la résultante de deux phénomènes distincts amenés par l'augmentation de la concentration en SP :

1/ - par suite de l'augmentation de la concentration de l'un des constituants, la dissociation tendrait à diminuer et donc λ m tendrait vers 565 mμ .

2/ - en sens inverse, l'addition d'une nouvelle quantité de SP, qui reste en grande partie libre, tend par sa propre coloration à ramener λ m vers 515 mμ .

Il se trouve que, dans nos conditions expérimentales , ces deux phénomènes inverses présentent une importance relative à peu près équivalente, ce qui explique ainsi les tracés paradoxaux obtenus.

Pour appuyer cette déduction et confirmer les résultats précédents, nous avons mis en présence des proportions équi moléculaires de Th et de SP (nous avons pu en effet déterminer par ailleurs - voir § 2 - que 1 molécule de nitrate de thorium réagit sur 1'molécule de SP), et nous avons procédé à une expérience de dilution, à milieu salin constant. Notre solution-mère (Th et SP = 2) présentait un maximum d'absorption à 545 mμ environ, et nous avons pu constater

qu'une dilution de cette solution-mère au 1/2 puis au 1/20° faisait passer respectivement λ m à 535 puis à 520 mμ (recul de λ m par intervention du SP libéré).

Conséquences pratiques du phénomène de dissociation

Ce phénomène de dissociation explique donc les anomalies que nous venons de signaler dans les courbes de λ m, mais rend évidemment illusoire tout calcul du rapport Th/SP de la laque d'après celle-ci.

En principe, cependant, à partir d'une concentration suffisante des deux constituants permettant une combinaison pratiquement totale des éléments en présence, l'aboutissement au palier limite de λ m (565 mμ) devrait se faire automatiquement pour un rapport fixe Th/SP = 1 correspondant à la formule moléculaire de la laque formée. En pratique, du moins dans ce milieu salin, ce phénomène optique n'a pu être observé car les colorations obtenues sont alors beaucoup trop intenses pour que leur absorption puisse être mesurée. En tout état de cause, on ne peut espérer délimiter avec précision la zone de concentration où la dissociation deviendrait pratiquement négligeable puisqu'il s'agit en fait d'un phénomène d'équilibre entre [Th/SP] d'une part et [Th] et [SP] d'autre part, équilibre régi par la loi d'action de masse. Dans ces conditions, il est possible que la λm réelle de la laque pure dépasse légèrement la limite de 565 mμ que nous avons atteinte dans nos expériences.

2/ - Expériences lues en prenant le SP comme solution de référence

Composition moléculaire de la laque

Pour tenter d'éliminer les perturbations provoquées dans les spectres étudiés par la présence de SP libre, nous avons été amenée à faire une autre série de lectures en remplaçant, dans la cuve de référence, l'eau distillée par la solution de SP correspondant à l'expérience.

Comme nous l'avons déjà vu, la correction apportée par ce mode de lecture n'est évidemment pas parfaite, puisque le témoin choisi ne correspond pas à l'excès réel de SP dans chaque tube, mais à sa quantité globale avant réaction. Cependant, elle présente l'avantage d'éliminer en même temps, quoiqu'encore partiellement, les effets de la dissociation de la laque, puisque celle-ci ne peut être décelée en fait que par la présence de SP libre (le Th, incolore, ne se manifestant pas). Dans la pratique, du reste, elle se révèle suffisante, comme le montrent les résultats du § B. Ce mode de lecture comporte encore un intérêt supplémentaire : celui de permettre d'explorer des concentrations de SP plus élevées pouvant atteindre 50 ml de R.2a (soit sensiblement 5 ml de R.2b), alors qu'en prenant l'eau comme milieu de référence, la coloration propre du SP limitait les expériences à une dose 5 fois plus faible environ.

NB - L'aspect général du spectre d'absorption de la laque, lorsqu'il est tracé en prenant le SP comme référence, a été décrit

plus haut (p. 32). Nous ne nous occuperons encore, comme dans l'autre mode de lecture, que de la bande d'absorption la plus importante. (graphique 2).

A - Etude des variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption " λ m"

Pour ce mode de lecture, nous avons été amenée, pour des raisons de commodité, à ne faire qu'une seule série d'expériences : action de quantités croissantes de Th sur des doses fixes de SP, le témoin de lecture étant alors constitué par le tube 0 Th de l'expérience. En effet, la série inverse d'expériences (action de quantités croissantes de SP sur des doses fixes de Th) aurait nécessité pour chacun des tubes un "témoin de lecture" (solution de SP) de concentration différente. Du reste, l'étude précédente nous a montré que, dans l'ensemble, les expériences des deux séries se recoupent suffisamment pour permettre, avec une seule d'entre elles, une interprétation correcte des résultats.

Ceux-ci sont groupés dans le tableau IV p.53.

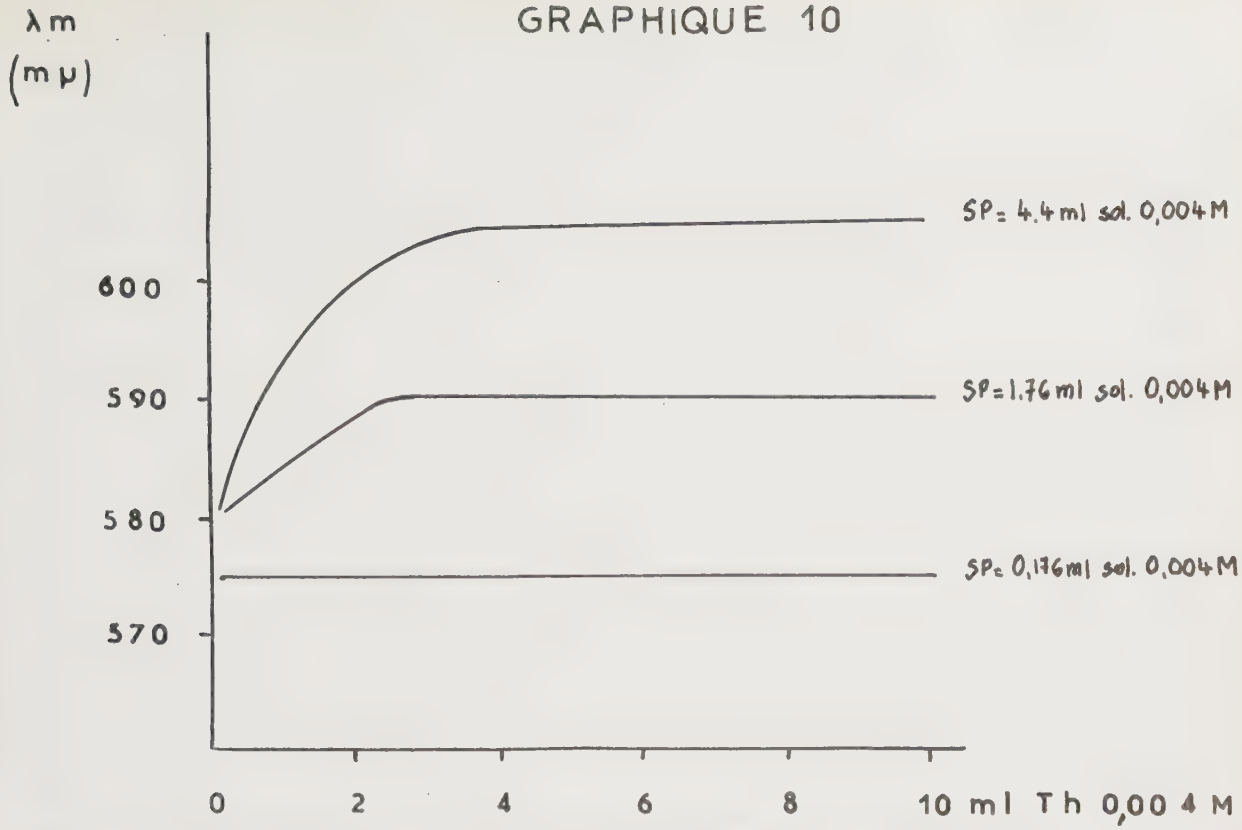
De ce tableau, nous avons tiré deux graphiques, sur lesquels nous avons, comme précédemment, exprimé le SP en ml de solution 0,004 M comme le Th.

a) graphique 10 : déplacement de λ m en fonction des quantités croissantes de Th, pour différentes doses fixes de SP. Les doses croissantes de Th sont portées en abcisse et les λm en ordonnée.

b) graphique 11 : déplacement de λ m en fonction des quantités croissantes de SP, pour différentes doses fixes de Th. Les doses croissantes de SP sont portées en abcisse et les λ m en ordonnée. Nous avons choisi 3 doses fixes seulement de Th bien réparties afin d'alléger le graphique.

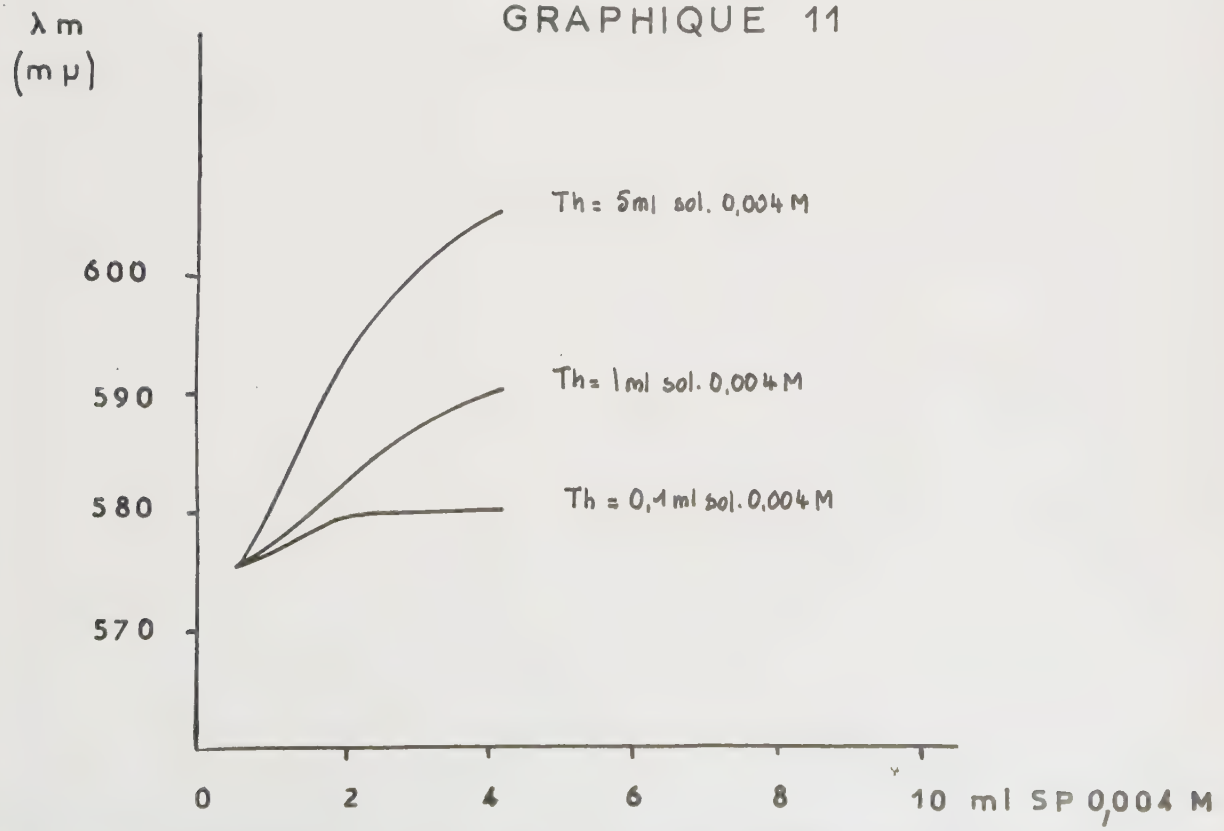
Nous voyons d'après ces 2 graphiques que, contrairement à ce qui se passe avec l'autre mode de lecture, il est possible ici, de délimiter pour chaque constituant une zone de concentration où λ m soit pratiquement fixe, ce qui va permettre alors d'étudier la formation de laque par lecture des D.O. à cette λ m.

GRAPHIQUE 10



Déplacement de λm en fonction de quantités croissantes de Th pour différentes doses fixes de SP
milieu salin - référence : sol. SP

GRAPHIQUE 11



Deplacement de λm en fonction de quantites croissantes de SP pour différentes doses fixes de Th
milieu salin - référence : sol. SP

Tableau IV

Déplacement de λ m pour des doses fixes de SP en fonction de la concentration en Th. (Milieu salin - Référence : SP)

SP fixe exprimé en ml de sol. à 0,2 p.1000 (R.2a)	Th variable exprimé en ml. de solution 0,004 M (R.1)								
	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	2	5	10
2	575	575	575	575		575			575
5	-575-	-575-	575	575		575		575	
20		580 580		580 580	580	580 580	590	590	590
50		580 580	585	590 585	- 588-	590	600	605	605

Les résultats d'une même expérience se trouvent ici sur une même ligne horizontale.

B - Composition moléculaire de la laque

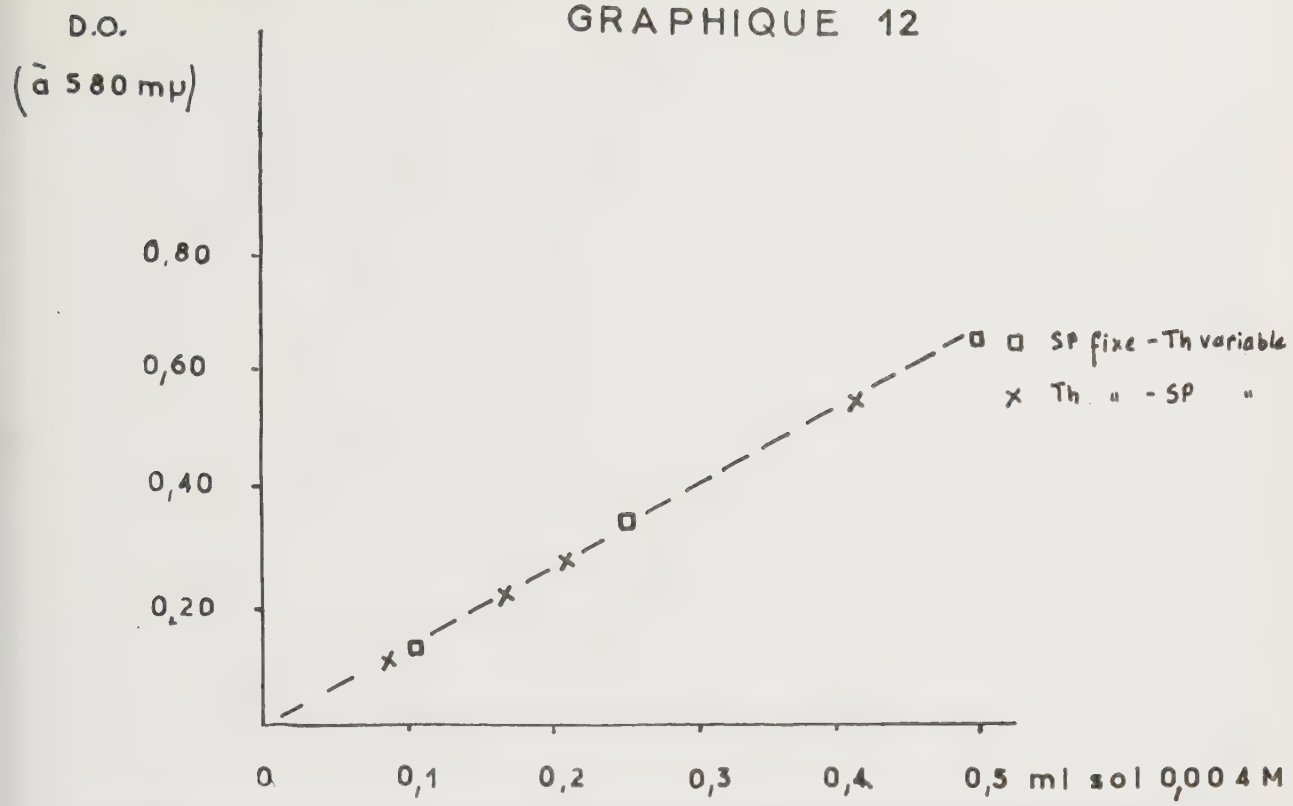
En pratique, à condition de se limiter à des doses inférieures à 1 ml de solution 0,004 M de chaque constituant (dans un volume total de 50 ml), λ m est donc pratiquement fixe, à 575 - 580 mμ. C'est d'ailleurs cette λ de 580 mμ que BANERJEE (16 bis) a retenue pour le maximum d'absorption de la laque lorsqu'on prend le SP comme référence.

Nous avons donc étudié les variations de D.O. à 580 mμ, en fonction des concentrations croissantes de l'un des constituants (soit le Th, soit le SP), entre 0 et 0,5 ml de solution 0,004 M, pour une dose fixe de l'autre constituant (SP ou Th), arbitrairement fixée à 1 ml de solution 0,004 M. Nous avons porté les deux courbes obtenues sur un seul et même graphique (graphique 12).

Les concentrations, exprimées en solution 0,004 M qu'il s'agisse de Th ou de SP, sont portées en abcisse, et les D.O. en ordonnée. Lorsqu'il s'agit des concentrations croissantes de Th, nous avons noté par des □ les résultats expérimentaux obtenus avec une dose fixe de 1 ml de SP 0,004M. Lorsqu'au contraire il s'agit des concentrations croissantes de SP, nous avons noté par des x les résultats obtenus avec une dose fixe de 1 ml de Th 0,004 M.

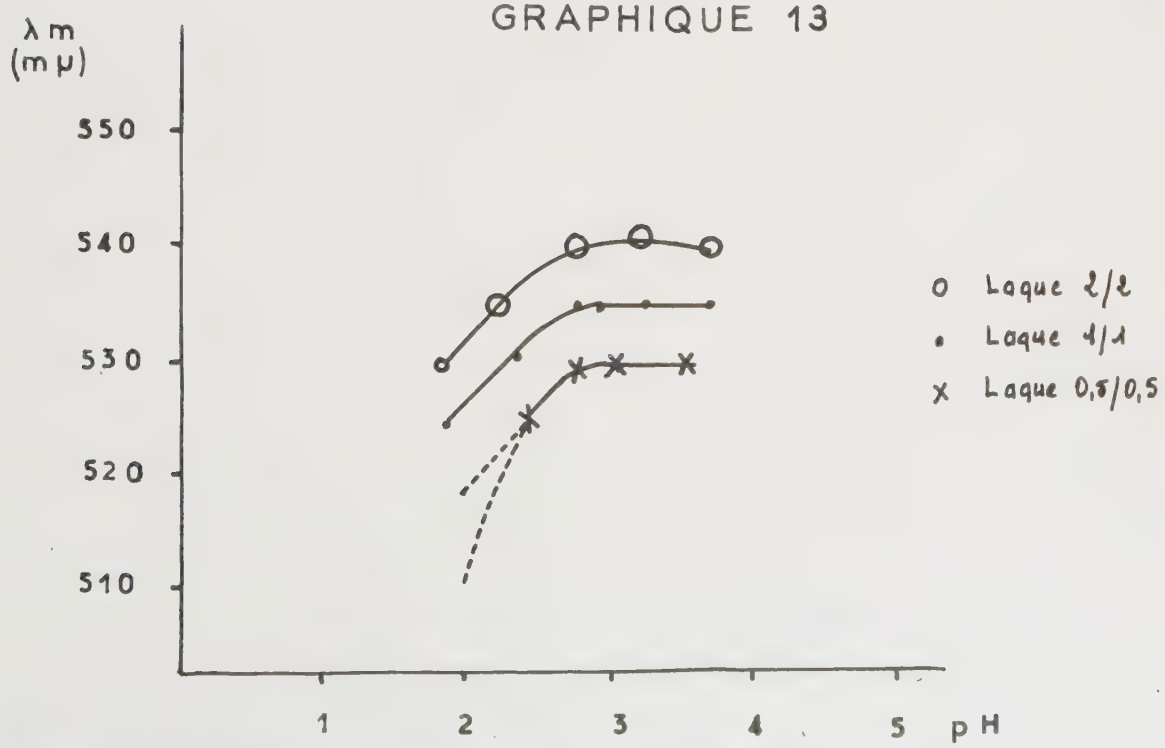
On constate en premier lieu que la D.O. à 580 mμ varie de façon linéaire en fonction des concentrations, soit du SP, soit du Th (donc la formation de laque dans cette zone de concentra-

GRAPHIQUE 12



"Méthode du rapport des pentes" - Variation des D.O. à 580 mμ pour 1ml de solution 0,004M du constituant fixe, en fonction de doses croissantes du constituant variable, pour un volume total de 50 ml. Milieu salin - Référence : solution de SP

GRAPHIQUE 13



Déplacement de λm en fonction du pH - Milieu salin - Référence : eau distillée

tion suit la loi de Beer-Lambert). Dans ces conditions, toutes les concentrations étant exprimées à la même échelle moléculaire, nous allons pouvoir comparer les pentes des deux droites, selon la méthode du "rapport des pentes" ("slope ratio method") décrite par HARVEY et MANNING (36). Le rapport entre les 2 pentes indique le rapport moléculaire des deux constituants de la laque. Cette méthode a d'ailleurs été déjà utilisée par BANERJEE dans son étude succincte faite en milieu chlorhydrique (16 bis).

Nous voyons sur le graphique 12 que les deux droites obtenues sont pratiquement superposables. Le rapport de leur pente est donc égal à 1 , et nous en déduisons que la composition moléculaire de la laque, dans nos conditions d'étude, est de 1 molécule de nitrate de thorium pour 1 molécule de SPADNS.

3/ Influence du pH sur la dissociation de la laque dans un milieu (salin) contenant des proportions équimoléculaires de ses deux constituants

Cette étude, assez succincte, a été menée en prenant l'eau comme milieu de référence, puisque seul ce mode de lecture permet de suivre la dissociation d'une laque "théoriquement" saturée, c'est-à-dire, comme nous le savons maintenant, équimoléculaire. En effet, pour celle-ci, λ m devrait atteindre sa valeur limite de 565 mμ, et nous avons vu que la position de λm, plus ou moins éloignée de cette valeur limite, traduit en fait, dans ces conditions d'équimolarité, le degré de dissociation de la laque produite.

En pratique, nous avons donc étudié, en fonction du pH, entre pH 2 et pH 4 environ, les variations de λm de trois laques obtenues à partir de quantités égales de chacun des deux constituants, soit respectivement, 2 ml, 1 ml et 0,5 ml de solution 0,004 M de Th et de SP pour un volume total de 50 ml. Les résultats sont présentés sur le graphique 13.

La courbe des λm en fonction du pH fait apparaître une zone optimale, en palier, entre pH 2,7 et pH 3,7 environ. Dans la zone la moins acide, on est limité par le pH obtenu avec la dose de travail de 2 ml de réactif salin, sans addition supplémentaire d'acide chlorhydrique, soit pH 3,7 environ, et ce dernier donne déjà la valeur la plus élevée de λm. Au contraire, dans la zone la plus acide, λm décroit peu à peu. Ce fait permet, d'après ce que nous

savons, d'affirmer ici l'influence progressive de l'abaissement du pH sur la dissociation de la laque.

Remarquons que la laque la plus concentrée (2/2) est déjà très fortement dissociée, puisque nous n'obtenons dans la zone optimale de pH, qu'une λ m de 540 mμ (*).

Le phénomène primitif de dissociation par dilution, à pH et à milieu salin constant, est ici parfaitement visible par lecture verticale du graphique 13 : l'écart entre les trois courbes est à peu près constant (courbes parallèles) et cette constance dans l'abaissement de λm produit par une dilution déterminée, permet de penser que la dissociation provoquée par la dilution est indépendante de celle provoquée par l'abaissement du pH.

En conclusion, dans le milieu salin étudié, la dissociation finale de la laque semble donc dépendre de deux facteurs :

1/ la concentration des constituants (Th et SP)

2/ le pH du milieu.

(*) - Une laque équimoléculaire présentant le minimum de dissociation (λm = 565 mμ) nécessite des concentrations nettement plus élevées et la D.O. obtenue n'est alors absolument plus mesurable. Pour obtenir une laque de λm = 565 mμ et de D.O. mesurable, il faut partir d'une faible quantité de SP, que l'on met en présence d'un très gros excès de Th qui, lui, est incolore, mais permettra par son excès le minimum de dissociation donc l'absence pratique de SP libre.

II - Etude du comportement de la laque Th/SP en milieu exclusivement chlorhydrique

G. BANERJEE a étudié succinctement l'action du Th sur le SP en milieu exclusivement chlorhydrique (16 bis) mais il n'a pas mentionné le phénomène de dissociation observé par nous en milieu salin.

Nos expériences ont été effectuées avec les mêmes solutions de SP et de Th que dans notre étude précédente, dans un même volume total de 50 ml, le pH final des tubes étant ajusté entre 3,0 et 3,4 par addition d'acide chlorhydrique.

Nous présentons encore nos résultats selon le plan suivi précédemment :

1/ résultats obtenus en prenant l'eau comme milieu de référence pour la lecture des expériences - étude de la disscciation de la laque (p.59).

2/ résultats obtenus en prenant le SP comme solution de référence pour la lecture des expériences - recherche de la composition moléculaire de la laque (p.66).

3/ étude succincte de l'influence du pH sur la dissociation d'une laque équimoléculaire (p.69).

Dans chacun de ces paragraphes, nous comparerons les nouveaux résultats avec ceux obtenus au chapitre précédent.

1/ Expériences lues en prenant l'eau comme milieu de référence

Etude de la dissociation

Comme plus haut, nous avons suivi, au spectrophotomètre les variations de la λm de la laque Th/SP au fur et à mesure de l'addition de doses croissantes d'un des éléments à une dose constante de l'autre.

Nous croyons devoir rappeler que, pour les raisons que nous avons exposées p. 37, l'observation des λm reste assez imprécise.

a) Expériences à SP constant et à Th croissant

Les résultats sont groupés dans le tableau V

b) Expériences à Th constant et à SP croissant

Les résultats sont présentés dans le tableau VI

c) Comparaison des deux séries d'expériences

Comme nous l'avons fait pour le milieu salin, nous avons superposé les résultats des deux séries d'expériences en un seul tableau (tableau VII) donnant les variations de λm en fonction à la fois des concentrations en Th et des concentrations en SP.

Les résultats du tableau global (tableau VII) ont été traduits en deux graphiques :

- l'un en fonction de la concentration en Th
- l'autre en fonction de la concentration en SP,

cette dernière étant, comme dans les graphiques précédents, exprimée en solution 0,004 M comme celle du Th.

Tableau V

Déplacement de λ m (exprimée en mμ) pour des doses fixes de SP en fonction de la concentration en Th. (Milieu exclusivement chlorhydrique - Référence : eau distillée)

SP fixe exprimé en ml de sol. à 0,2 p. 1000 (R.2a)	Th. variable exprimé en ml de sol. 0,004 M (R. 1)									
	0	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	5	10	100
0,1										
0,5										
1	510 515	510 515	540		560		560 570	560 570	560 570	
2										
2,5	510	510	530	560	560	560	560	565		
3	510 515				560 565		565			560 565
5	510 515	510 515	515 520		560		560	560 570	560 570	
7,5	510	510 520	510 520	530	540 550	560 570	560	560		
10	510 520	510 530	510 530	530	540	550 560	560	560 570		

Ce tableau entraîne les mêmes remarques que le tableau I (p.39). Autrement dit, les résultats d'une même expérience se trouvent sur une même ligne horizontale.

TABLEAU VI

Déplacement de "λm" (exprimée en mμ) pour une dose fixe de Th en fonction de la concentration en SP

(Milieu exclusivement HCl - Référence eau distillée)

		Th = 0,1 ml de solution 0,004 M (R.1)	
SP variable exprimé en ml de sol. à 0,2p.1000 (R.2a)	0,1	550 560	
	0,5	540 550	
	1	540	
	2	530	
	2,5		
	3	530	
	5	520	
	7,5	510 520	
	10	510 530	

Tableau VII

Déplacement de λ m (1) en fonction à la fois de la concentration en SP (2) et en Th (3) - Milieu exclusivement HCl - Référence : eau distillée

SP(2) \ Th(3)	0	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75	1	5	10	100
0,1			-555-							
0,5			-545-							
1	-512-	-512-	540		560		-565-	-565-	-565-	
2			530							
2,5	510	510	530	560	560	560	560	565		
3	-512-		530		-562-		565			-562-
5	-512-	-512-	-518-		560		560	-565-	-565-	
7,5	510	-515-	-515-	530	-545-	-565-	560	560		
10	-515-	-520-	-520-	530	540	-555-	-560-	-565-		

Ce tableau où sont portées les valeurs moyennes de λ m, fait l'objet des mêmes remarques que le tableau III, p. 41 , remarques exposées au paragraphe C p. 38.

(1) exprimée en mμ
(2) exprimée en ml de solution à 0,2 p. 1000 (R. 2a)
(3) exprimée en ml de solution 0,004 M (R.1)

a) Déplacement de λm en fonction des quantités croissantes de Th, pour différentes doses fixes de SP (graphique 14)

Les concentrations de Th sont portées en abcisse et les λm en ordonnée. Nous avons choisi trois doses fixes seulement de SP, toujours pour éviter de charger le graphique, et nous avons adopté le même système de notation que sur le graphique correspondant du milieu salin (graphique 6) :

\+ 1 ml de solution SP à 0,2 p.1000, soit 0,088ml de SP 0,004 M

o 2,5 ml de solution SP à 0,2 p. 1000, soit 0,22 ml de SP 0,004 M

x 5 ml de solution SP à 0,2 p. 1000, soit 0,44 ml de SP 0,004 M

□ 10 ml de solution SP à 0,2 p. 1000, soit 0,88 ml de SP 0,004 M

Malgré quelques irrégularités expérimentales, nous pouvons constater sur le graphique 14 que, cette fois, les tracés ne se chevauchent pratiquement plus, et tendent à devenir voisins. On constate le même déplacement de λm vers les plus fortes λ, on aboutit du reste au même palier de 565 mμ, mais de façon beaucoup moins progressive.

Autrement dit, il semble qu'en milieu chlorhydrique, nous ne voyions pas apparaître les tracés si nettement paradoxaux du milieu salin, conséquence, comme nous l'avons vu, de la dissociation de la laque. Mais une observation attentive montre que, si la laque 1Th/1 SP aboutit à la λm limite de 565 mμ (saturation), par contre la laque 0,1/0,1 n'atteint qu'une λm de 540 mμ. Nous devons donc en conclure que, pour cette dernière dilution, la dissociation, contrairement à notre première impression, n'est pas négligeable. (*).

(*) - La mise en évidence de cette dissociation est rendue beaucoup plus nette par une expérience de dilution parallèle à celle que nous avons effectuée en milieu salin. Une "laque-mère" équimoléculaire 1 Th/1 SP

Si nous traçons côte à côte sur un même graphique (graphique 15) les tracés moyens des courbes d'évolution de λm en milieu chlorhydrique et en milieu salin, nous constatons alors très nettement que la saturation du SP mis en jeu est atteinte en milieu salin pour des doses de Th 7 à 10 fois plus fortes qu'en milieu chlorhydrique.

En admettant, ce qui sera établi au § 2/, que la composition de la laque est la même dans les deux milieux, il est évident que la différence de comportement de celle-ci, à concentrations égales de ses deux constituants, ne peut s'expliquer que par une dissociation nettement plus marquée de la laque en milieu salin.

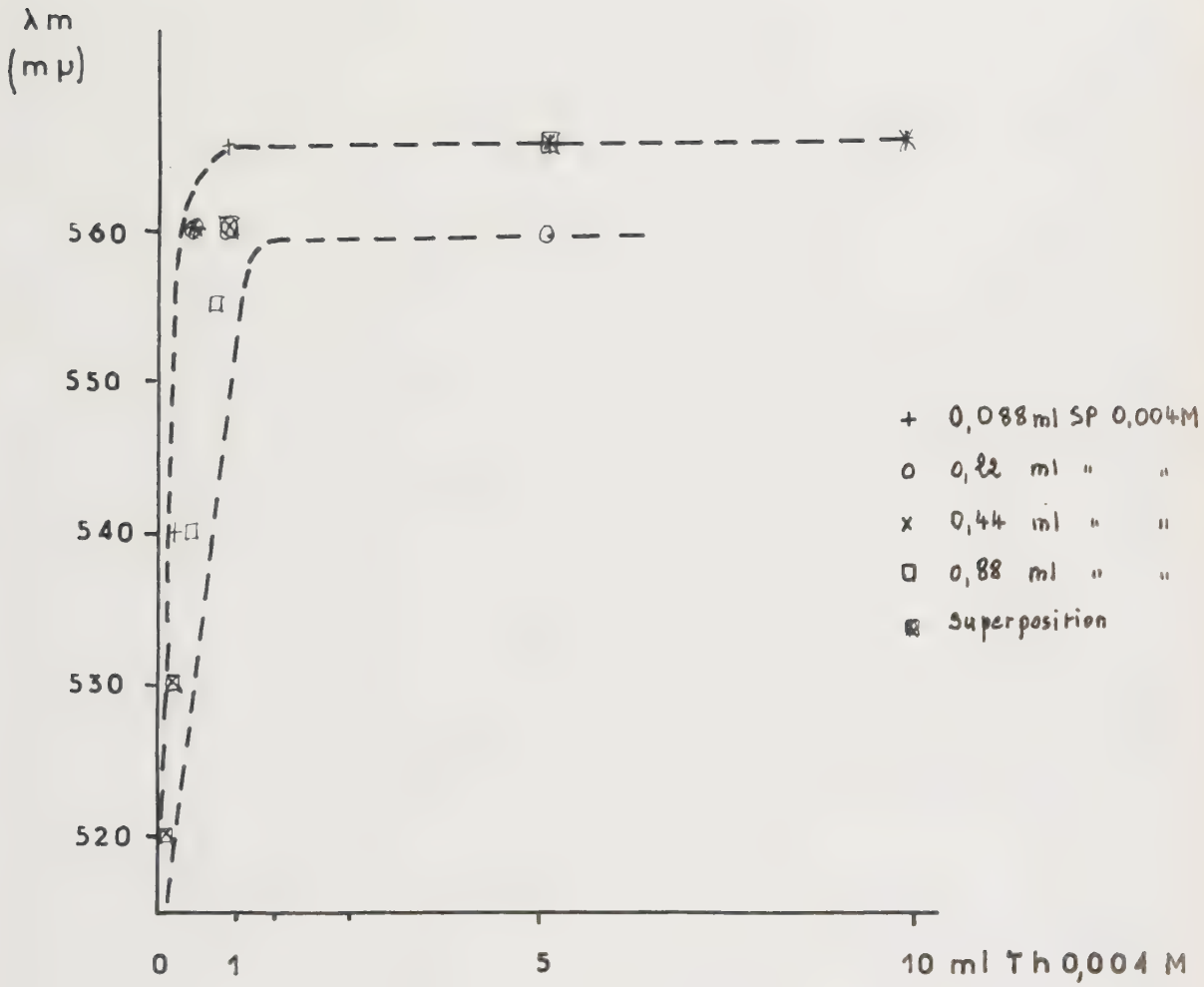
b) Déplacement de λm en fonction des quantités croissantes de SP, pour différentes doses fixes de Th. (graphique 16)

Les doses croissantes de SP sont portées en abcisse et les λm en ordonnée. Dans le même souci de clarté, nous avons choisi encore, pour établir le graphique, trois doses seulement de Th, couvrant d'ailleurs tout l'éventail des doses étudiées : 0,1 - 1 - et 10 ml de solution 0,004 M. Rappelons que la forte coloration propre du

---

(*) (suite de la page précédente) -
présentait une λm de 560-565 mμ . La dilution à pH constant de cette solution mère au 1/10° puis au 1/20°, a fait passer respectivement λm à 540 mμ puis 530 mμ (recul de λm par intervention dans l'absorption du spectre du SP libéré).

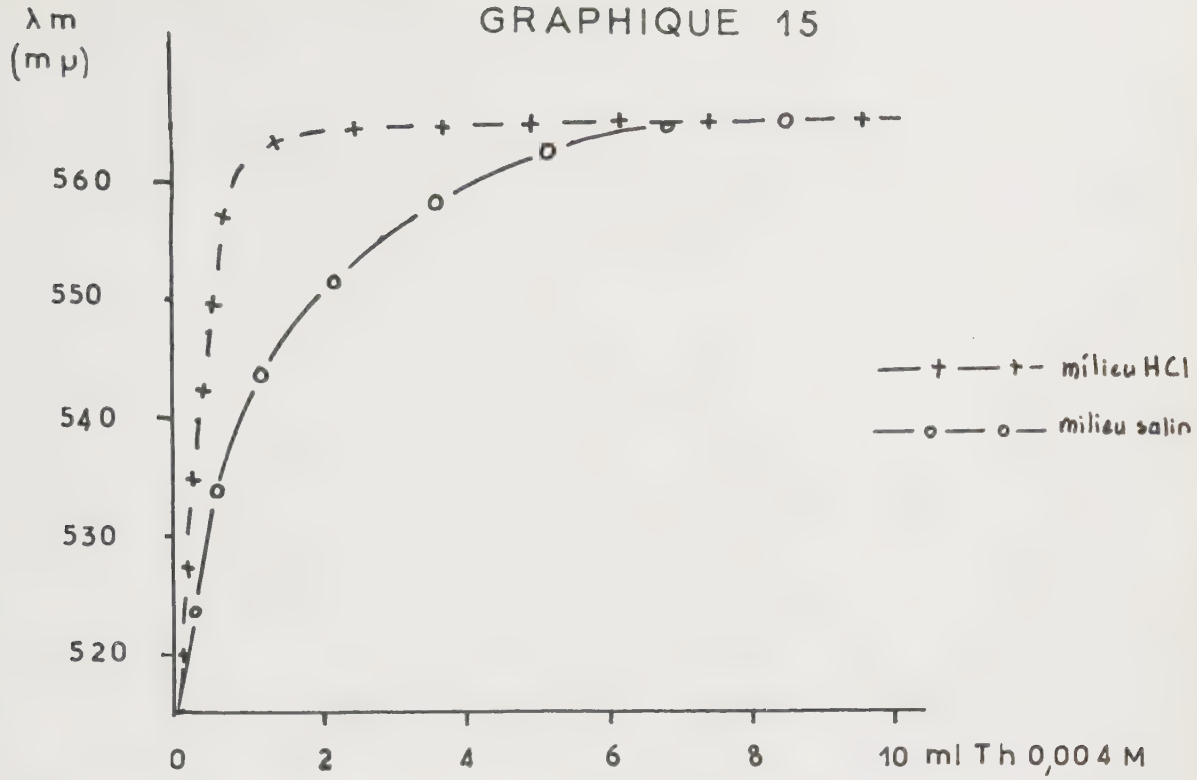
GRAPHIQUE 14



Déplacement de λm en fonction de quantités croissantes de Th pour différentes doses fixes de SP

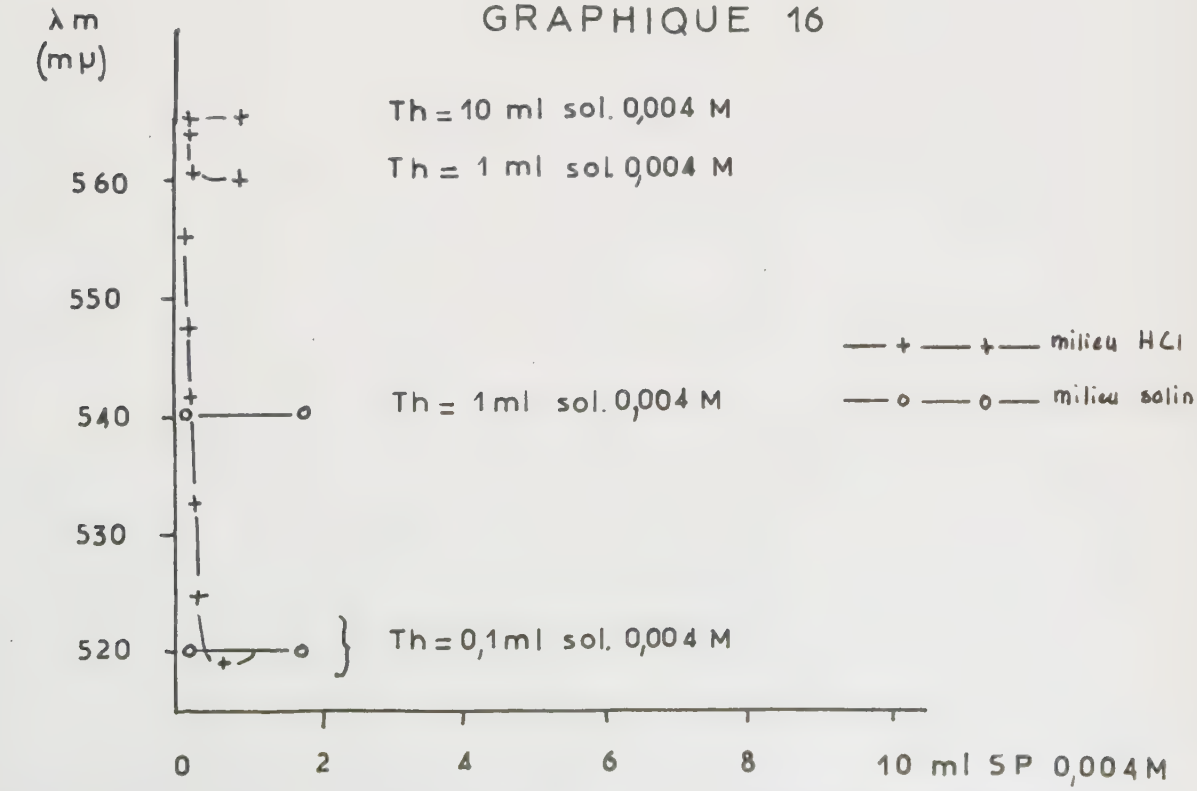
milieu HCl - référence : eau distillée

GRAPHIQUE 15



Déplacement de λm (tracé moyen) en fonction de doses croissantes de Th - Référence : eau distillée

GRAPHIQUE 16



Déplacement de λm en fonction de quantités croissantes de SP pour des doses fixes de Th - Référence : eau distillée

SP impose à l'expérience des doses relativement faibles par rapport à celles du Th.

Nous présentons comparativement sur le même graphique (graphique 16) les résultats du milieu chlorhydrique et ceux du milieu salin. Nous voyons qu'en milieu chlorhydrique, nous ne retrouvons pas pour chaque dose de Th, le tracé systématiquement horizontal du milieu salin, mais c'est seulement la plus forte des doses fixes de Th (10 Th) qui, formant toujours avec les faibles doses de SP étudiées une laque saturée, et non dissociée, nous donne un tracé horizontal. Pour Th = 0,1, nous partons avec 0,01 SP d'une laque dissociée (λ m = 555 mμ) et l'addition de doses croissantes de SP a encore une double action :

1 - amener λ m vers 565 mμ par diminution de la dissociation

2 -ramener λ m vers 515 mμ par intervention de sa propre coloration. Mais ici, contrairement au milieu salin, les deux phénomènes ne s'équilibrent plus exactement, le second l'emportant sur le premier (puisque la dissociation perd de son importance), et la courbe résultante tend donc à se rapprocher du tracé théorique que nous avons décrit p. 45,(graphique 8).

- En résumé, de cette étude des variations de λ m dans les deux milieux, il ressort très nettement que la dissociation de la laque est beaucoup moins marquée en milieu chlorhydrique qu'en milieu salin. Ce dernier joue donc un rôle de "frein" dans la formation de laque à partir de ses éléments.

2 / Expériences lues en prenant le SP comme solution de référence

Composition moléculaire de la laque

Nous avons pensé que l'obtention, dans ce milieu chlorhydrique, d'une λ m suffisamment fixe dans une zone limitée de concentration, pourrait nous permettre de déterminer, comme nous l'avons fait précédemment pour le milieu salin, la composition moléculaire de la laque, par l'étude de la D.O. à cette longueur d'onde.

A - Etude des variations de λ m.

Pour les motifs déjà exposés dans le paragraphe correspondant du milieu salin (p.51), nous n'avons fait ici qu'une seule série d'expériences dont les résultats sont donnés au tableau VIII (p.67)

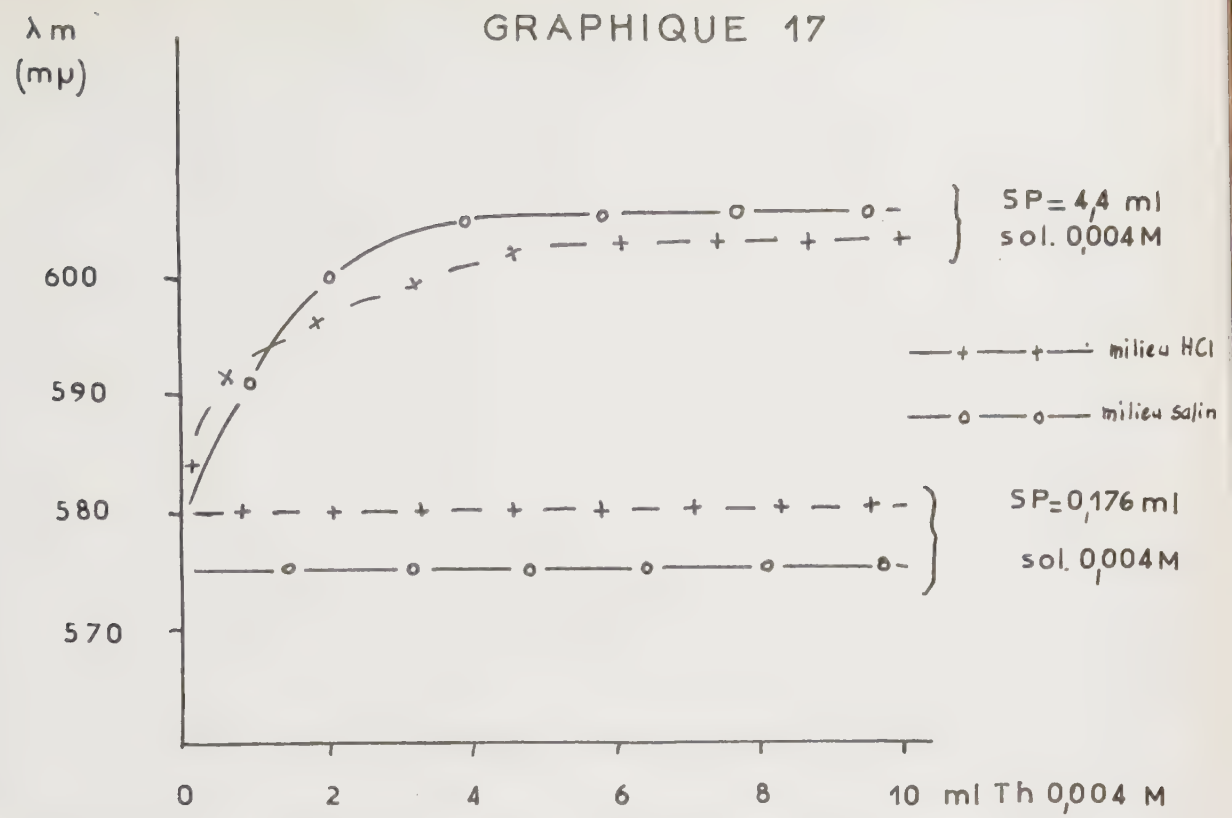
Pour la traduction en graphiques de ces résultats, nous choisissons encore deux doses suffisamment éloignées du constituant fixe et nous comparons les courbes obtenues en milieu chlorhydrique avec celles obtenues précédemment en milieu salin. Sur les graphiques, les concentrations de SP et de Th sont exprimées en ml de solution 0,004 M .

a) SP constant - Th croissant ---------> graphique 17

b) Th constant - SP croissant ---------> graphique 18

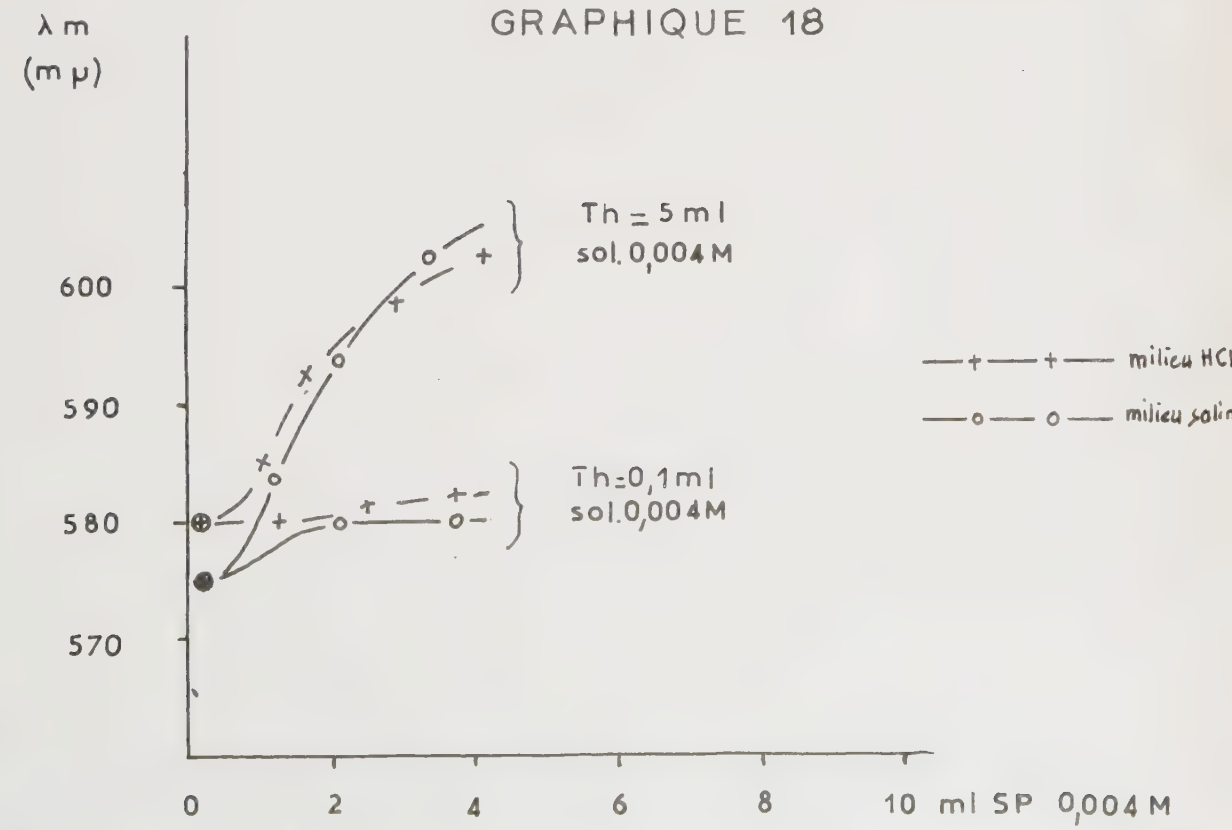
Nous voyons tout de suite qu'il n'y a, avec ce mode de lecture, aucune différence essentielle entre les deux milieux et, à quelques mμ près, négligeables, nous retrouvons les mêmes λm .

GRAPHIQUE 17



Déplacement de λm en fonction de quantités croissantes de Th pour 2 doses fixes de SP. Référence : sol. de SP

GRAPHIQUE 18



Déplacement de λm en fonction de quantités croissantes de SP pour 2 doses fixes de Th - Référence : sol. de SP

Tableau VIII

Déplacement de λm en fonction de la concentration en Th et SP
(Milieu exclusivement HC1 - Référence SP)

SP exprimé en ml de sol. à 0,2 p. 1000 (R 2.c)	Th exprimé en ml de sol. 0,004 M (R.1)							
	0,05	0,1	0,5	0,75	1	5	10	100
0,1		580						
1	580		580				580	
2,5	580	580	580		580	580		
3			580		580	580	580	580
5	580	580	580		580	580	580	
7,5	-578-	580						
10		580	580	-582	582	582-		
20		580			-588-	585 600		
50		585			-592-	595 610		

B - Composition moléculaire de la laque

Nous allons pouvoir appliquer, par conséquent, la méthode du "rapport des pentes", en se maintenant dans les mêmes limites de concentration (inférieure ou égale à 1 ml de solution 0,004 M de chaque constituant) et à la même λ de 580 mμ, et comparer les nouveaux résultats à ceux du milieu salin.

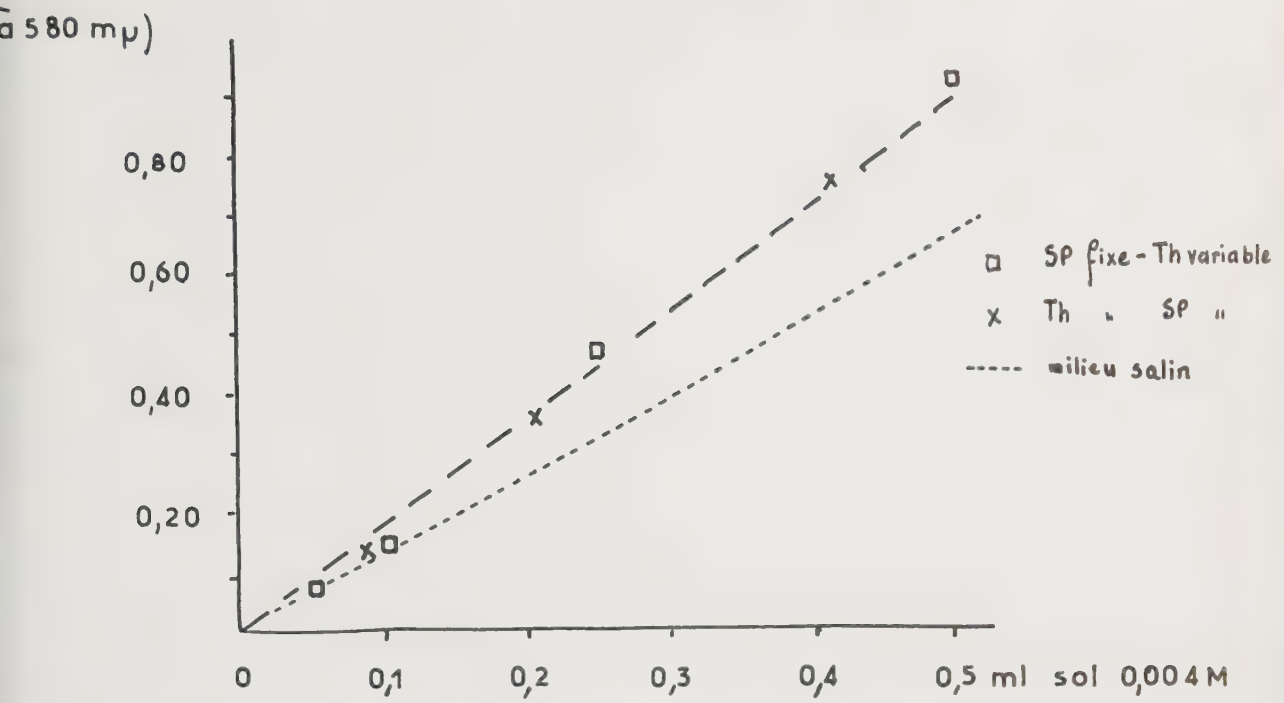
Sur le graphique 19, nous avons noté en □ les résultats obtenus à partir de 1 ml de solution 0,004 M de SP avec des doses croissantes de Th, de 0 à 0,5 ml de solution 0,004 M, et en x les résultats obtenus à partir de 1 ml de solution 0,004 M de Th avec des doses croissantes de SP, de 0 à 0,5 ml de solution 0,004 M.

Les droites obtenues avec ces deux groupes d'expériences sont encore superposables, et nous pouvons en déduire que la composition moléculaire de la laque est encore, en milieu chlorhydrique, de 1 Th pour 1 SP, comme en milieu salin. Nous retrouvons ici le résultat obtenu par BANERJEE en milieu chlorhydrique avec la même méthode (16 bis) (voir p. 86).

Mais si nous rapprochons sur le même graphique (graphique 19) les deux tracés obtenus, l'un en milieu salin, l'autre en milieu chlorhydrique, nous constatons que le coefficient angulaire de la droite est plus faible dans le premier cas que dans le second.

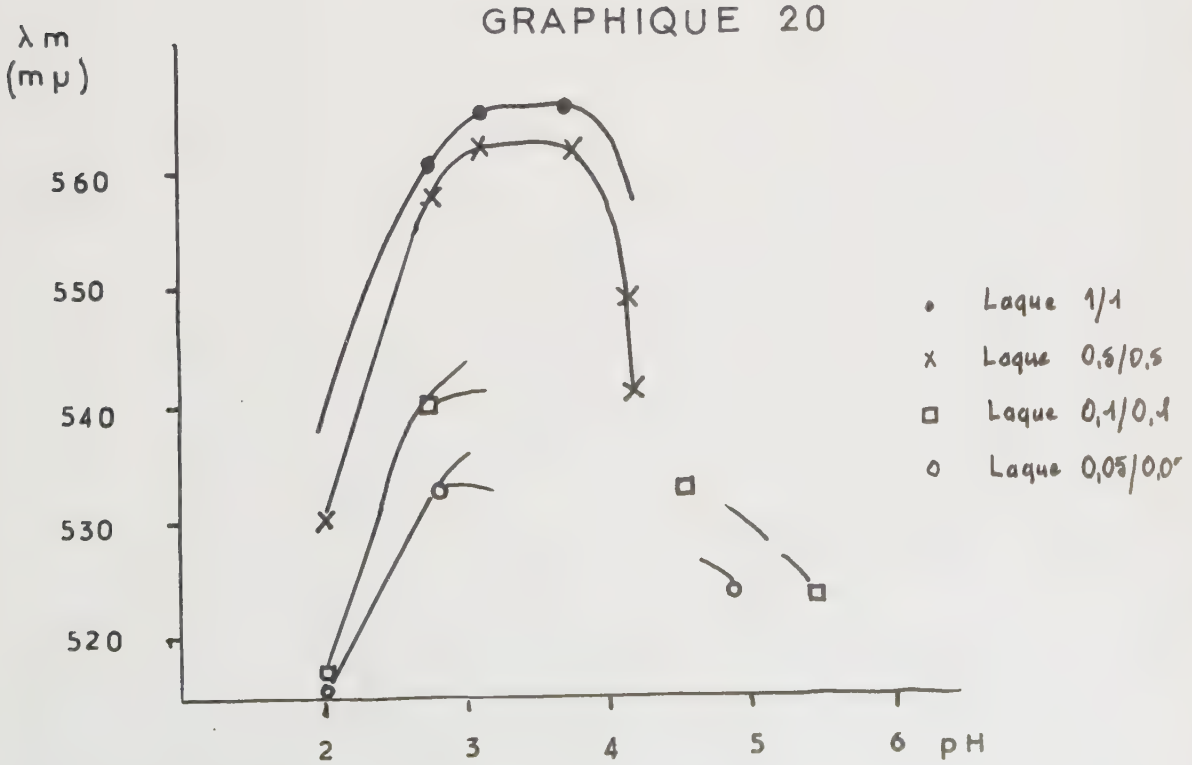
La variation de ce coefficient angulaire fait donc ressortir encore, mais sous une forme très différente que, si la composition moléculaire de la laque reste bien constante dans les deux milieux, par contre la quantité de laque formée, à concentrations primitives

GRAPHIQUE 19



éthode du rapport des pentes". Variation des D.O. à 580 mμ pour 1ml de solution 0,004M du constituant fixe, en fonction doses croissantes du constituant variable, pour un volume total de 50 ml - Milieu HCl - Référence : solution de SP.

GRAPHIQUE 20



Déplacement de λm en fonction du pH. Milieu HCl - Référence : eau distillée

égales de ses deux constituants, est plus faible en milieu salin qu'en milieu chlorhydrique (autrement dit que la dissociation de la laque est plus importante en milieu salin). Cette constatation confirme nos conclusions précédentes.

Influence du pH sur la dissociation de la laque dans un milieu (exclusivement chlorhydrique) contenant des proportions équimoléculaires de ses deux constituants

Nous avons étudié, comme en milieu salin, l'influence du pH sur la dissociation de plusieurs laques équimoléculaires : 1/1 - 0,5/0,5 - 0,1/0,1 et 0,05/0,05 (toujours dans le volume total de 50 ml). Nous savons que, dans ces conditions d'équimolarité, la dissociation de la laque peut être suivie par le déplacement de λm, en prenant l'eau comme milieu de référence. Les résultats obtenus sont donnés au graphique 20.

Notons en premier lieu qu'en ce qui concerne les deux plus fortes dilutions, pour lesquelles les colorations sont déjà facilement observables, les résultats, pour une raison qui nous échappe (peut-être l'extrême dilution du milieu) sont très inconstants et par conséquent ne nous paraissent pas facilement interprétables. Nous comparerons donc principalement les résultats obtenus avec les deux laques les plus concentrées.

La zone optimale de pH, en palier, est un peu moins étendue en milieu chlorhydrique qu'en milieu salin : pH 3,2 à pH 3,8 environ, et la courbe est fortement dissymétrique.

Dans la zone la plus acide, la dissociation en fonction de l'abaissement du pH paraît progressive (bien que la chute de λm soit un peu plus rapide qu'en milieu salin : 30 mμ environ au lieu de 15 mμ), tandis qu'à pH plus élevé (limité dans la pratique par le pH observé avec le milieu non chlorhydrique), λm s'abaisse d'une façon abrupte. Cette dissymétrie traduit probablement l'intervention de deux phénomènes très différents. Dans la zone acide, l'abaissement de λm reflèterait la dissociation progressive de la laque parallèlement à l'acidification de plus en plus forte du milieu. Dans la zone la moins acide, il y aurait, au fur et à mesure que s'élève le pH, formation progressive d'hydroxyde de thorium pouvant jouer un rôle tampon.

On voit encore par lecture verticale du graphique que, à p constant, la dissociation de la laque dépend fondamentalement de la concentration absolue de ses deux constituants. En effet, pour la dilution au 1/2, où l'abaissement de λm est trop faible pour être nettement décelable dans les observations isolées, par suite de l'imprécision habituelle des λm, le phénomène de dissociation devient ici très net grâce à la constance de cet abaissement (traduite par le parallélisme de nos courbes pour toute la zone de pH étudiée), indépendant du pH.

Notons qu'en milieu chlorhydrique, la laque la plus concentrée (1/1) atteint la λm limite de 565 mμ et présente donc le maximum de dissociation, alors qu'en milieu salin, une laque deux fois plus concentrée n'atteignait qu'une λm de 540 mμ et était donc déjà très fortement dissociée.

En conclusion, la dissociation de la laque est donc réglée comme en milieu salin :

- par la concentration absolue des constituants (Th et SP)
- par le pH du milieu

De plus, la comparaison entre les deux milieux (milieu salin et milieu exclusivement chlorhydrique), montre que la dissociation dépend également de la composition ionique du milieu.

II - Etude succincte de l'influence de quelques électrolytes sur la formation de laque

L'action manifeste du "milieu salin de BANERJEE" que nous avons interprétée par notre hypothèse d'une augmentation de la dissociation de la laque, nous a conduite à compléter notre travail par une étude très partielle de la formation de cette laque dans quelques autres milieux.

Dans ce but, nous avons utilisé une laque formée à partir d'une quantité donnée, fixe cette fois, de SP et de Th, ce dernier se trouvant en excès marqué par rapport au SP : 1 Th pour 0,1 SP. En effet, nous avons tenu à nous mettre dans des conditions telles que :

a) d'une part, la dissociation de la laque soit minimale et qu'il y ait donc au départ une quantité aussi faible que possible de SP libre ($\lambda m = 565$ mμ) pour nous permettre de déceler nettement une dissociation produite réellement par les électrolytes introduits dans le milieu.

b) mais que, d'autre part, les D.O. restent encore facilement lisibles, donc pas trop élevées.

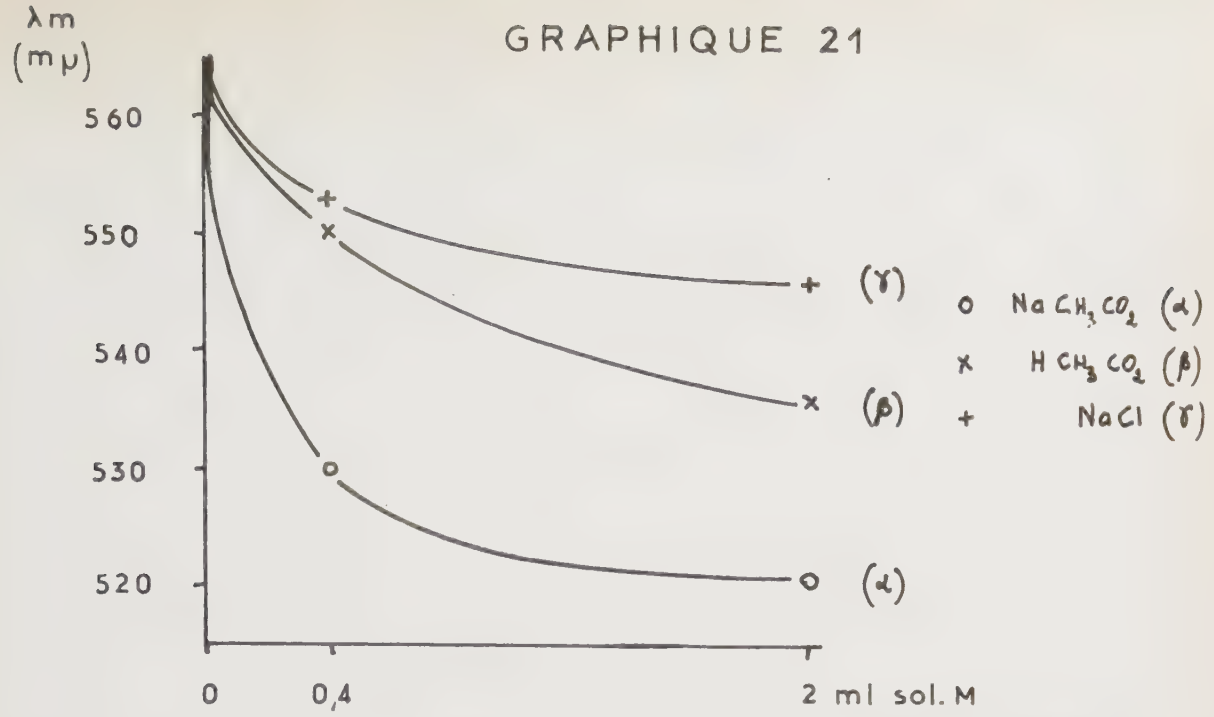
Nous avons donc examiné l'influence spécifique exercée, à pH égal (pH 2,8) par trois électrolytes : acétate de sodium, acide acétique, chlorure de sodium, à des concentrations croissantes allant de 0 à 2 ml de solution M de chacune de ces substances (R.5 - R.6 -

R.7, p.22) dans un volume total de 50 ml, le pH final étant ajusté à 2,8 par addition d'acide chlorhydrique en quantité suffisante.

1/ Si nous prenons l'eau comme référence de nos lectures et que nous tracions les courbes de variations de λm en fonction de la concentration de ces trois électrolytes (graphique 21), nous avons pour les trois courbes un point de départ identique de 565 mμ (qui est la λm de la laque en milieu exclusivement chlorhydrique) correspondant à la concentration zéro de chacun d'eux. Lorsque nous augmentons progressivement la concentration, tout en conservant le même pH, nous constatons que λm tend à se rapprocher de plus en plus de 515 mμ , qui est le maximum d'absorption du SP libre. L'addition progressive au milieu de chacun de ces trois électrolytes provoque donc, dans les trois cas, une augmentation de plus en plus considérable de la dissociation de la laque formée. Nous constatons en particulier qu'avec 2 ml de solution M d'acétate de sodium dans le volume final de 50 ml, la laque étudiée est pratiquement totalement dissociée (concentration moléculaire finale en acétate de sodium : 4×10^{-2} - en nitrate de thorium : 8×10^{-5} - en SPADNS : 8×10^{-6} .

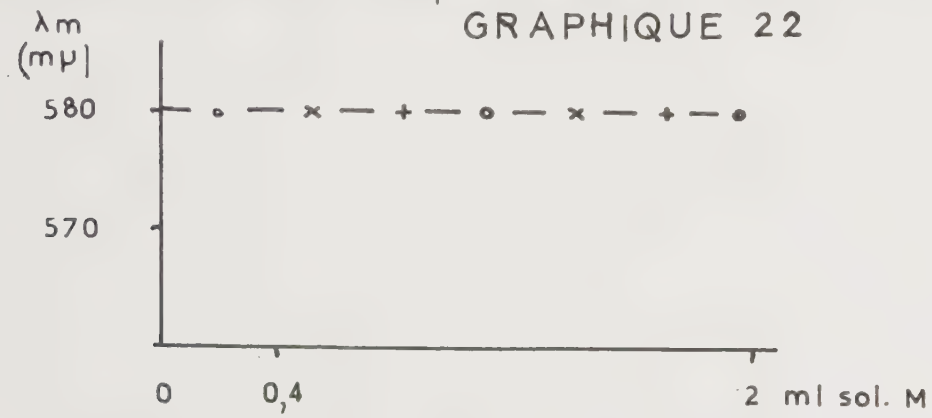
2/ Si nous prenons cette fois le SP comme solution de référence, nous constatons d'abord que la λm reste fixe, égale à 580 mμ , quel que soit l'électrolyte choisi et quelle que soit sa concentration entre 0 et 2 ml de solution M (graphique 22). Il est normal en effet de retrouver encore cette même λm de 580 mμ puisque

GRAPHIQUE 21



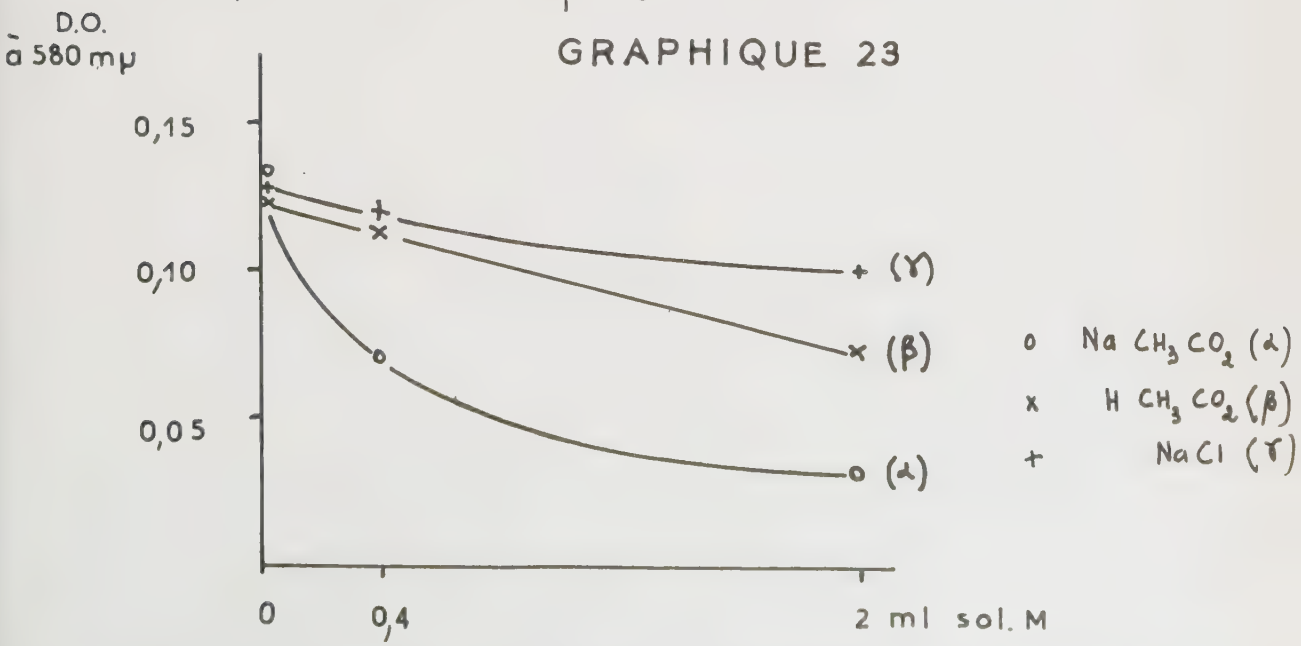
Déplacement de λm en fonction de la concentration du milieu en solution M de chaque électrolyte
référence : eau distillée

GRAPHIQUE 22



λm dans les 3 milieux - Référence : solution de SP

GRAPHIQUE 23



Variation de la D.O. à 580 mμ en fonction de la concentration du milieu en solution M de chaque électrolyte
référence : solution de SP

la seule différence de comportement de la laque dans divers milieux est l'importance plus ou moins grande de sa dissociation, se traduisant en fait par l'apparition de SP libre dont la perturbation dans le spectre est en grande partie éliminée par ce mode de lecture.

Nous pouvons donc, dans ces conditions, étudier la dissociation de la laque par comparaison de la D.O. à 580 mμ , obtenue pour une même laque en présence de ces trois électrolytes, en fonction de leur concentration (graphique 23). Il apparaît alors nettement que la D.O. à 580 mμ , diminue progressivement pour tendre vers la D.O. de la solution de référence (SP seul).

En définitive, les trois électrolytes se comportent, à des degrés divers, comme si, au fur et à mesure que l'on augmente leur concentration, ils libéraient peu à peu du SP, ce dernier seul étant décelable par un recul de λm vers les plus basses λ . Ils libèrent donc parallèlement du Th puisque la composition moléculaire de la laque Th/SP reste constante, comme nous l'avons vu plus haut. Par ordre d'activité croissante sur la dissociation progressive de la laque, les trois électrolytes étudiés peuvent être ainsi classés : chlorure de sodium - acide acétique - acétate de sodium.

Autrement dit, les électrolytes agiraient encore en s'opposant plus ou moins selon leur nature et/selon leur concentration, à la formation de laque. Pour être complète dans ce cas, celle-ci nécessiterait, semble-t-il, des concentrations beaucoup plus élevées des deux constituants Th et SP.

IV - Conclusions

1) - Constitution de la laque

Dans les limites de nos expériences, la composition de la laque Thorium-SPADNS est constante et dans le rapport de 1 atome de thorium pour 1 molécule de SPADNS, quelles que soient les concentrations relatives de chaque constituant et la composition ionique du milieu, et dans toute la zone de pH où la laque se forme (même partiellement).

2) - Influence du pH sur la dissociation de la laque

La zone optimale de pH pour la formation de la laque présente un palier au voisinage de 3 à 3,5 :

-pH 3,2 à 3,8 environ, en milieu exclusivement chlorhydrique

-pH 2,7 à 3,7 environ, en milieu "salin BANERJEE"

En dehors de cette zone, la laque formée est toujours plus dissociée.

3) - Influence de la dilution sur la dissociation

Selon la concentration absolue de ses deux constituants, la laque équimoléculaire formée est plus ou moins dissociée. Cette dissociation supplémentaire est uniquement liée à la dilution et donc indépendante de celle provoquée par une modification du pH.

4) - Influence de la composition ionique du milieu sur la dissociation

La présence d'électrolytes provoque une augmentation très notable de la dissociation de la laque, à concentrations égales de ses

constituants et à pH égal, et l'importance de cette dissociation supplémentaire dépend à la fois de la nature de l'électrolyte dissous et de sa concentration. Cette influence de la composition ionique sur la dissociation tendrait à diminuer en présence de fortes concentrations des deux constituants de la laque (Th et SP).

5) - Conséquences pratiques du phénomène de dissociation

La dissociation de la laque est donc soumise à trois facteurs indépendants :

- le pH du milieu
- la concentration absolue des deux constituants Th et SP
- la composition ionique du milieu

Elle se manifeste en particulier par la présence de SPADNS libre dont le propre spectre, venant s'ajouter à celui de la laque, déplace le maximum d'absorption apparent de celle-ci, et vient ainsi expliquer les anomalies que nous avons signalées dans de nombreux spectres.

La valeur de la longueur d'onde au maximum d'absorption " λ m" observée pour une laque Th/SP obtenue avec des proportions quelconques de SP et de Th (lecture faite avec de l'eau distillée comme milieu de référence) dépend donc, en pratique :

- en premier lieu des trois facteurs ci-dessus (pH, concentration en Th et en SP, composition ionique du milieu),
- en outre, des concentrations relatives des deux constituants (c'est-à-dire du rapport moléculaire Th/SP ou plus exactement laque/excès de SP).

3ème chapitre

APPLICATION DIRECTE AU DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DU Th.

-;-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Les résultats de l'étude précédente sur la réaction Th/SP vont nous permettre de proposer un dosage spectrophotométrique du Th par le SP. Gurupada BANERJEE a décrit un tel dosage (16 bis). Nous allons présenter d'abord nos propres résultats que nous comparerons ensuite à ceux de BANERJEE.

I - Choix des conditions opératoires

1/ Mode de lecture

Nous pouvons prévoir l'emploi de nos deux modes de lecture dans des conditions qui résultent de l'étude précédente.

a) Si nous voulons lire en prenant l'eau comme milieu de référence, nous devons tenir compte du fait suivant : par suite des conditions de concentration où l'on est amené à opérér, la λ m de la laque formée n'est pas fixe. En effet, la valeur limite, donc fixe, de λ m (565 mμ) n'est obtenue qu'après saturation totale du SP par le Th, et cette condition, évidemment, ne permet plus le dosage de ce dernier. Il faut donc choisir pour la lecture une autre λ , de telle façon que :

° l'excès de SP inévitable y absorbe le moins possible

° la laque y absorbe le plus possible

soit, en pratique, une λ voisine de 600 mμ .

A cette λ , les D.O. ne sont pas maximales, mais malgré tout elles varient en fonction de la quantité de laque formée au fur et à mesure que se décale son spectre d'absorption (de 515 mμ vers 565 mμ). Comme le déplacement de λ m est beaucoup plus lent en milieu salin qu'en milieu exclusivement chlorhydrique, nous retrouvons sous une autre forme, l'avantage de ce dernier milieu, que nous adopterons donc de préférence.

b) Mais, en réalité, il sera préférable de choisir le SP comme solution de référence, en se plaçant à la λ de 580 mμ . Cette λ correspond, dans ces conditions de lecture, au maximum d'absorption de la laque et, dans la zone de concentration où l'on opère, celui-ci reste fixe. Les D.O. lues sont donc alors les D.O. maximales et varient d'une façon linéaire, comme nous l'avons vu (p. 55 et 68), en fonction de l'augmentation du Th.

2/ Choix des concentrations et du milieu

a) Valeur du rapport SP/Th

La zone de concentration de Th à doser et la concentration du SP doivent évidemment être choisies de façon telle que le SP se trouve toujours en excès suffisant par rapport au Th, donc le rapport Th/SP doit être inférieur à 1.

b) Importance de la dissociation

Pour avoir une pente optimale de la courbe d'étalonnage , la laque doit être obtenue avec le minimum de dissociation possible, donc de préférence en milieu exclusivement chlorhydrique, et en présence d'une concentration suffisante de ses constituants. Mais dans ce dernier domaine, nous sommes limitée par la valeur de la D.O. qui doit rester suffisamment faible pour être lue avec précision, et nous avons vu que, en pratique, nous ne pouvions guère dépasser la dose de 1 ml de SP 0,004 M dans un volume final de 50 ml, dose avec laquelle

nous pourrions logiquement espérer doser une quantité maximale de Th d'environ 1 ml de solution 0,004 M .

D'autre part, le pH devra être amené dans la zone optimale soit en pratique entre 3,2 et 3,7 environ.

c) Loi de BEER-LAMBERT

Nous avons vu à propos de la "méthode du rapport des pentes" (p.55 et 68) que la laque suivait la loi de BEER-LAMBERT, pour une dose de 1 ml de SP 0,004 M , entre 0 et 0,5 ml de Th 0,004 M . Si on prolonge cette courbe jusqu'à 1 Th, la droite s'incurve peu à peu (surtout en milieu salin). On limitera donc, avec 1 ml de SP 0,004 M, le dosage du Th entre 0 et 0,5 ml environ de Th 0,004 M , soit pratiquement entre 0 et 500 µg de Th. L'écart de D.O. obtenu en milieu exclusivement chlorhydrique entre les deux extrêmes est de l'ordre de 0,90 (à 580 mµ , solution de référence : SP). (Graphique 19).

3 / Mode opératoire proposé (⊠)

Dans une série de tubes jaugés à 50 ml, mesurer :

- 0,4 ml d'acide chlorhydrique au centième (R.4)
- 1 ml SP 0,004 M (R.2b)
- 0 à 0,5 ml Th 0,004 M (R.1)
- eau distillée q.s.p. ... 50 ml

(⊠) - Voir la préparation des réactifs p. 21.

Agiter. Lire les D.O. à 580 mμ en cuves de 10 mm, en prenant comme témoin de lecture, le tube 0 Th (SP seul). Tracer la courbe d'étalonnage sur papier millimétré.

Effectuer le dosage sur une prise d'essai de Th inférieure à 500 μ g, dans les mêmes conditions, en se reportant à la courbe d'étalonnage.

N.B. 1 - L'étendue de la gamme peut être évidemment réduite sans diminuer pratiquement la pente de la courbe d'étalonnage, en opérant sur de plus petits volumes ou en effectuant la lecture en cuve de 20 mm.

2 - La lecture peut être faite immédiatement.

II - Comparaison avec les résultats de BANERJEE

En examinant le mémoire de BANERJEE (16 bis), nous constatons que ce dernier dose de 0 à 4 μ g de Th, en présence de 3 ml de solution de SP à 0,1 p. 100 dans un volume total de 25 ml, et aboutit, pour 4 μ g de Th à une D.O. de 0,334, en cuves de 10 mm. Cet auteur ajuste d'ailleurs à un pH voisin de 3, indifféremment à l'aide d'acide nitrique dilué, d'ammoniaque ou de son tampon acide chlorhydrique - acétate de sodium.

Si nous ramenons ces conditions au volume final de 50 ml que nous avons adopté, cela revient à dire qu'il dose de 0 à 8 μ g de Th en présence de 2,6 ml de SP 0,004 M dans un volume total de 50 ml,

en aboutissant à une D.O. de 0,33, alors que nous arrivons, dans nos expériences personnelles en milieu exclusivement chlorhydrique, à cette même D.O. de 0,33 pour une dose de Th d'environ 180 µ g, soit pratiquement 20 fois plus élevée.

Devant une telle discordance, nous aurions voulu refaire systématiquement les expériences de BANERJEE dans les conditions opératoires où il se place, conditions qui, pourtant, en dehors de l'indifférence sur le choix du milieu, ne paraissent pas au premier abord tellement différentes des nôtres. Malheureusement, ne disposant que des indications portées dans son mémoire (¤), il est pratiquement impossible de reproduire exactement ses expériences, par suite du manque de précision des données nécessaires : mode de lecture, milieu, concentration, etc ... Mais nous avons voulu tenter malgré tout la comparaison.

a) λ_m

Si nos résultats concordent en ce qui concerne la place des maximums d'absorption avec les deux modes de lecture que nous avons adoptés (milieu de référence = eau ou SP), nous ne pouvons pas comparer les D.O., aucune indication n'étant donnée par BANERJEE sur les concentrations de ses solutions.

(¤) -

Nous avons tenté à trois reprises de prendre contact avec G. BANERJEE, une première fois en Inde, deux autres fois aux U.S.A., soit par lettres qui ne nous sont jamais revenues, soit par un intermédiaire, sans aucun succès.

b) pH

Si nous sommes à peu près d'accord avec BANERJEE pour la zone optimale de pH, qu'il détermine en milieu chlorhydrique par la mesure des D.O. à 580 mμ en prenant l'eau comme milieu de référence, nous n'avons pas pu reproduire son expérience avec 7 μg seulement de Th ...

c) Concentration du SP

Lorsque nous avons voulu reproduire son graphique donnant les variations de la D.O. à 580 mμ , en ajoutant à 4 μ g de Th des quantités de SP allant de 0 à 6 ml de solution à 0,1 p. 100 (soit de 0 à 30 ml de notre réactif 2a), nous nous sommes heurtée pour sa réalisation à deux inconnues :

. le milieu où l'auteur s'est placé, que l'on peut supposer être exclusivement chlorhydrique

. le choix du milieu de référence, que l'on peut supposer aussi être » l'eau comme dans l'étude du pH, sans quoi il aurait fallu un témoin de lecture différent pour chaque tube comme nous l'avons fait remarquer p. 51 , (mais le SP expliquerait mieux l'obtention d'un "palier de saturation" ...). Nous avons obtenu, dans ces conditions, une montée en ligne droite due à l'absorption du SP, alors que BANERJEE obtient un palier de saturation des 4 μ g de Th à partir de 3 ml environ de SP à 0,1 p. 100 (graphique 24).

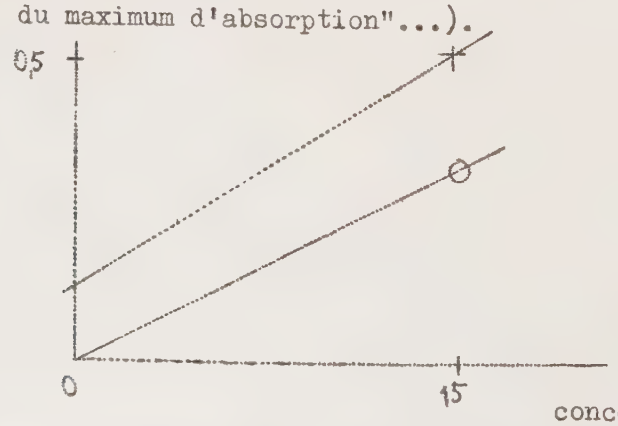
d) Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage de BANERJEE, lue à 580 mμ , et

établie en milieu chlorhydrique entre 0 et 4 µ g de Th, ne peut se comparer à la nôtre. Nos propres essais, effectués sur 0 à 4 µ g de Th en présence de la même quantité de SP que BANERJEE, et lus à 580 mµ en prenant la solution de SP comme milieu de référence comme lui, n'ont abouti qu'à une D.O. absolument négligeable d'environ 0,01 (tandis que BANERJEE obtient 0,33 D.O.). (Graphique 25).

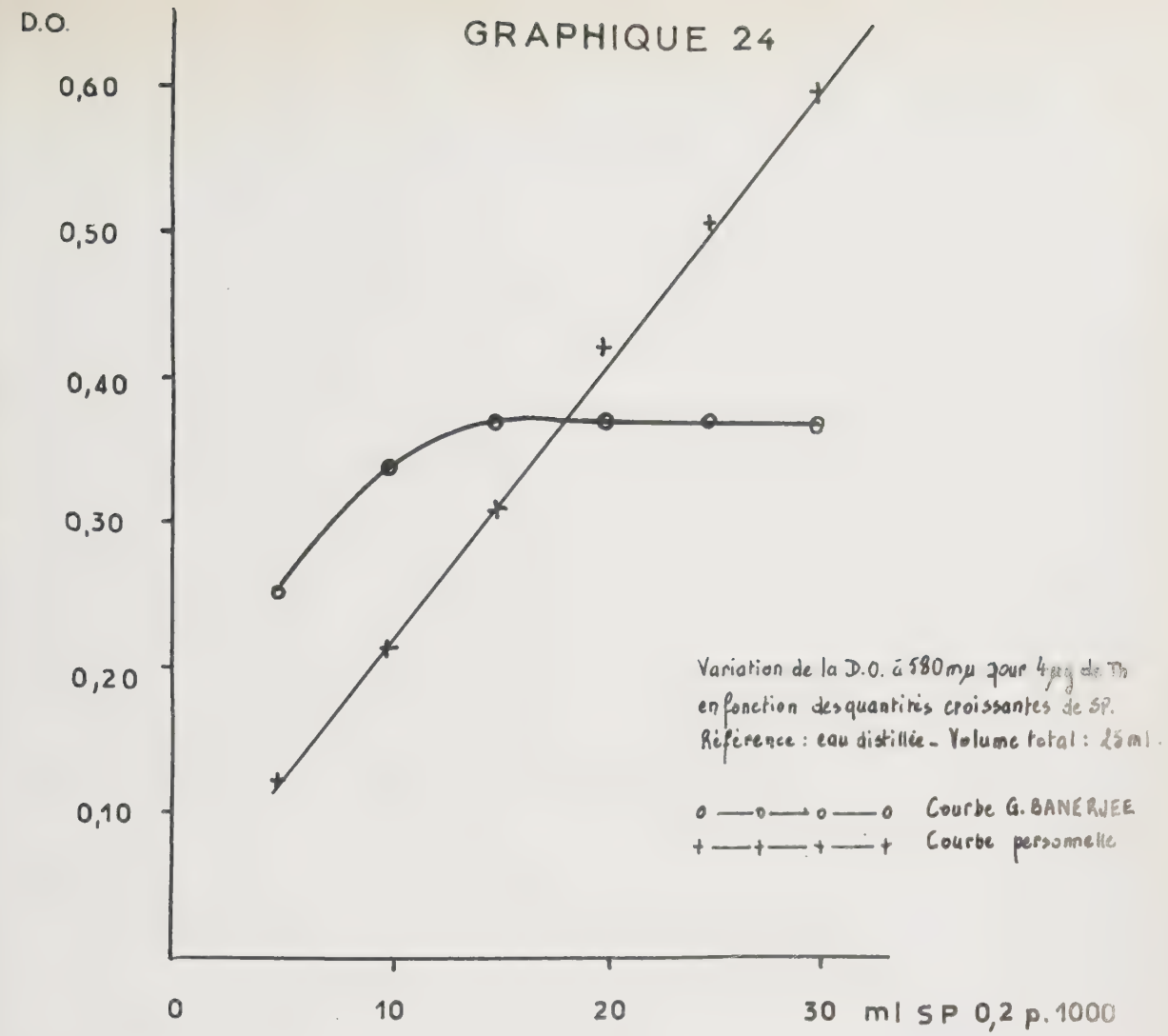
e) Méthode du rapport des pentes

Enfin, les résultats obtenus par BANERJEE par la "slope ratio method" en milieu exclusivement chlorhydrique, ont été déterminés à la " λ du maximum d'absorption du complexe" et en pratique à 580 mµ , probablement en prenant l'eau comme milieu de référence. Ce mode de lecture peut se déduire du reste de son graphique (reproduit exactement au graphique 26), sur lequel, des deux courbes obtenues, seule celle concernant les doses croissantes de SP, avec le Th fixe, passe par l'origine (mais alors 580 mµ ne représente pas réellement la " λ du maximum d'absorption"...).



Graphique 26 : Slope ratio : blue-violet complex of Thorium and SPADNS, pH 2,2, 580 mµ.
o reagent varying
\+ thorium varying
Constant component 30.10-5 M.

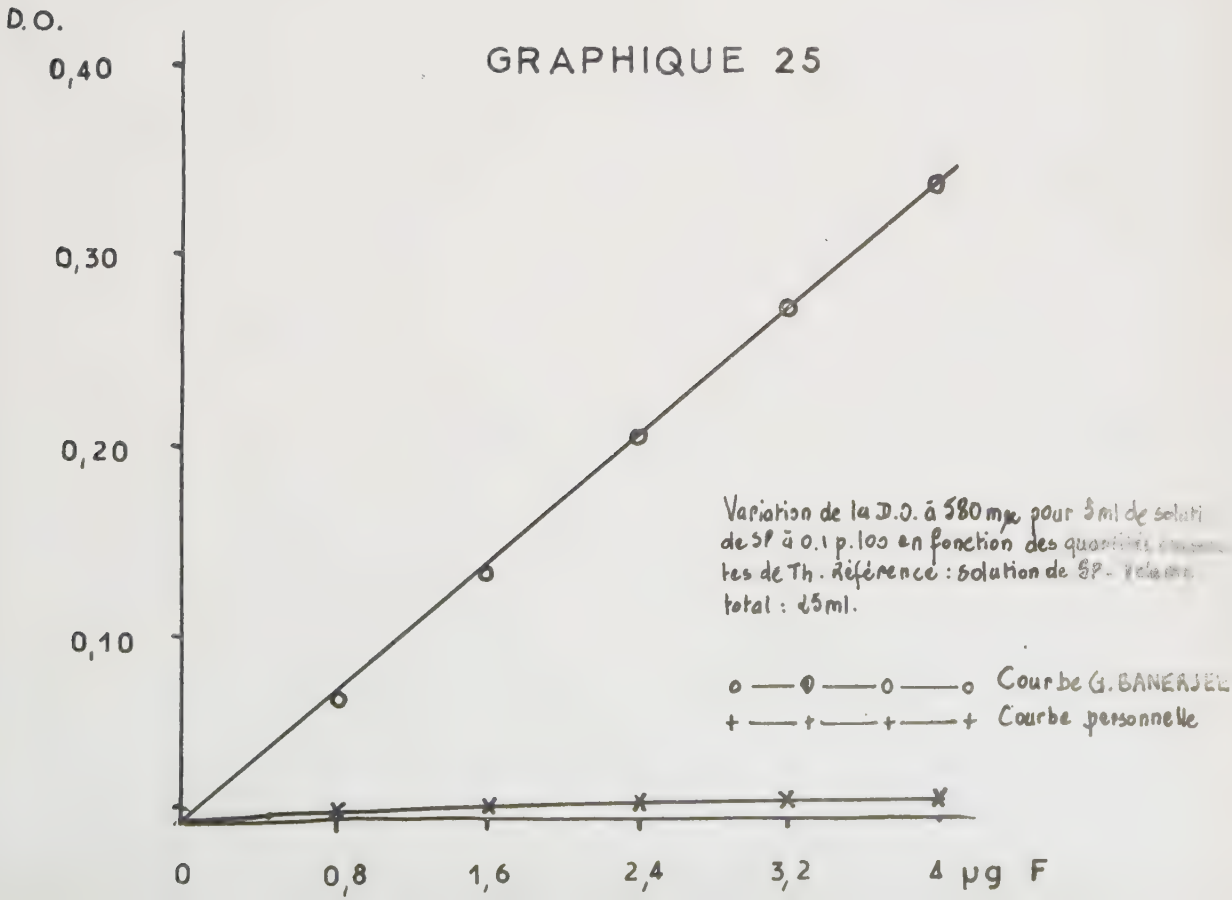
GRAPHIQUE 24



Variation de la D.O. à 580mμ pour 4μg de Th en fonction des quantités croissantes de SP. Référence : eau distillée - Volume total : 25 ml.

o —o— o —o Courbe G. BANERJEE
+ —+— + —+ Courbe personnelle

GRAPHIQUE 25



Variation de la D.O. à 580 mμ pour 5 ml de solution de SP à 0.1 p.100 en fonction des quantités croissantes de Th. Référence : solution de SP - Volume total : 25 ml.

o —o— o —o Courbe G. BANERJEE
+ —+— + —+ Courbe personnelle

Le pH de l'expérience est de 2,2 donc se situe en dehors de la zone optimale de pH, sans que l'on connaisse les raisons de ce choix. Le rapport obtenu est de 1/0,8 qui, compte tenu des erreurs expérimentales, est interprété comme 1/1. Nous pensons qu'en réalité, cet écart est du au fait que les D.O. sont lues dans des conditions telles que la λ m n'est pas fixe, et que la méthode ne peut alors s'appliquer rigoureusement.

Nos propres résultats sont présentés p. 68 et aboutissent du reste à la même conclusion : rapport 1/1.

Conclusions

En conclusion, nous avons décrit une technique, basée sur nos recherches précédentes et qui nous parait convenable, de détermination du Th par le SP, et malgré nos efforts, nous n'avons pu reproduire les résultats annoncés par le mémoire de BANERJEE, résultats qui comportent du reste un certain nombre d'incertitudes.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ACTION DE L'ION F^- SUR LA LAQUE Th/SP ET APPLICATION AU MICRODOSAGE DU FLUOR

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

INTRODUCTION ET PLAN

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Connaissant maintenant le comportement spectrophotométrique de la laque Th/SP dans divers milieux, nous avons entrepris l'étude de l'action de l'ion F^- sur cette laque, étude qui a abouti à la mise au point de deux techniques de dosage du Fluor à l'aide de celle-ci.

Ces techniques mettent en oeuvre l'action classique de l'ion F^- sur ce type de laque colorée : mis en présence d'un excès de laque, l'ion F^- complexe le métal, détruisant donc une partie de la laque et libérant ainsi le colorant en quantité proportionnelle à celle de F^- .

Le dosage volumétrique de F^- par le Th en présence de SP, préconisé par G. BANERJEE (14) et qui, rappelons-le, nous a servi de point de départ, se fait en milieu acétate de sodium-acide chlorhydrique. Bien que les conclusions de la première partie nous fassent penser que ce milieu, par la dissociation supplémentaire qu'il apporte à la laque Th/SP, ne soit pas favorable, au point de vue sensibilité, à une application pratique au dosage de F^- , nous avons cru intéressant de réaliser, malgré tout, quelques expériences dans ce milieu salin. Celles-ci nous ont amenée à entreprendre, de façon plus approfondie, un deuxième groupe d'expériences en milieu exclusivement chlorhydrique. En effet, pour les faibles doses de F^- que nous manions ici, l'addition d'un tampon n'est pas nécessaire . (WADHWANI (54)).

Réactifs

Les réactifs, à l'exception des solutions de F^- , sont les mêmes que ceux qui nous ont servi dans la première partie de notre travail. Nous renvoyons donc à la page 21.

Les solutions de Th 0,001 M (Réactif 8) est obtenue par simple dilution au quart de la solution 0,004 M . (Réactif 1). (▣)

Solution de F^-

- Solution-mère de NaF à 1 mg de F^-/ml.

Elle est obtenue par simple dissolution dans l'eau distillée de fluorure de sodium R.P. (PM 42 - teneur en F = 45,24 p. 100) à raison de 2,212 g de NaF par litre (▣▣)

- Les solutions de différentes concentrations sont préparées à partir de cette solution-mère par simple dilution. (▣▣▣)

(▣) - La solution de Th 0,001 M (R. 8) s'est conservée parfaitement 1 an en flacon Pyrex.

(▣▣) - Le fluorure de sodium R.P. utilisé, perdant environ 1,3 p. 1000 à l'étuve à 100°, il ne nous parait pas nécessaire de le déssécher avant la pesée.

(▣▣▣) - Toutes les solutions, même les plus diluées, stockées en flacons plastiques (comme le conseille entre autres LEVY (42)), ont montré une excellente conservation.

Plan

L'étude de l'action de l'ion F^- sur la laque Th/SP a été menée successivement par deux voies différentes que nous présentons dans les deux premières chapitres. Cette étude nous a conduite à la mise au point de deux techniques de dosage du Fluor dont l'exposé et la justification font l'objet d'un troisième chapitre. et les applications, d'un quatrième chapitre.

1) Etude spectrophotométrique p. 95

avec recherche des meilleures conditions opératoires pour un dosage spectrophotométrique du Fluor.

2) Etude par titrimétrie colorimétrique p. 119

avec recherche des meilleures conditions opératoires pour un dosage du Fluor par cette méthode. Elle nous a apporté en outre quelques éléments nouveaux sur l'influence de divers facteurs.

3) Techniques proposées pour le dosage du Fluor et leur justification. p. 137

4) Application au dosage du Fluor dans des produits organiques fluorés (produits purs). p. 155

ler chapitre

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

L'action de F^- provoquant simultanément une diminution de la concentration de la laque et une augmentation parallèle de celle du colorant libéré, nous avons étudié systématiquement l'influence de doses régulièrement croissantes de NaF sur une même quantité de laque Th/SP, dans des conditions expérimentales variées, en mesurant au spectrophotomètre les D.O. des gammes colorées ainsi obtenues.

I - Choix des conditions opératoires

Les conditions opératoires doivent, pour conduire à une gamme colorée de pente suffisante, répondre à trois impératifs distincts :

a) - Comme nous le savons, 1 atome de Th se combine à 1 molécule de SP . Le rapport Th/SP devra donc ne pas dépasser 1, pour que l'action de F- puisse s'exercer, non sur des ions Th qui sont incolores, mais sur la combinaison colorée Th/SP dont la disparition (toujours accompagnée d'une libération parallèle de SP lui-même coloré) pourra ainsi être détectée par un changement de coloration, se traduisant en fait par un déplacement de la λ_m, de 565 mμ (laque) vers 515 mμ (colorant).

b) - Pour la même raison, la laque Th/SP ne doit pas être trop dissociée. Il résulte de l'étude précédente que cette condition limite :

. d'une part la concentration absolue minimale de SP et de Th

. d'autre part la composition saline du milieu

. et enfin la zone de pH où l'on va opérer.

En pratique, la première partie de notre travail a montré que le milieu le plus favorable était le milieu exclusivement chlorhydrique ; que, dans ce milieu, et en l'absence de F^-, il ne fallait pas descendre en-dessous d'une concentration de 0,5 ml de solution 0,004 M de chacun des deux éléments pour un volume total de 50 ml ; et enfin, que le pH optimal se situe, du moins en ce qui concerne la formation de laque, entre 3,2 et 3,7 environ (3,2 à 3,8 en milieu chlorhydrique, 2,7 à 3,7 environ en milieu salin). (graphique 20)

c) - Il est évident en outre que la proportion Th/F doit être telle que, même avec la dose la plus forte de F^-, le Th reste toujours en excès suffisant par rapport à F.

Le dosage volumétrique de BANERJEE montre que 10 µ g de F consomment environ 0,05 ml de Th 0,004 M. La littérature confirme cet ordre de gandeur qui, nos propres expériences le prouveront, peut d'ailleurs varier assez fortement selon les conditions opératoires. Pour une gamme allant de 0 à 50 µ g de F, il faut donc prévoir une dose minimale de 0,25 à 0,5 ml de solution 0,004 M de Th.

II - Choix de la longueur d'onde λ de lecture des expériences

Nous avons vu que l'addition de doses croissantes de F^- à une quantité fixe de laque Th/SP provoquait un déplacement progressif du spectre d'absorption vers les plus faibles longueurs d'onde. Nous savons en effet que le spectre d'absorption observé résulte en réalité de la superposition de deux spectres : celui de la laque (dont le maximum d'absorption se situe vers 565 mμ) et celui du SP libre (dont le maximum d'absorption se situe vers 515 mμ), et que le rapport laque /SP libre diminue progressivement au fur et à mesure de l'addition du F^-.

Nous aurons donc, dans la pratique, la possibilité de mesurer le phénomène de deux façons :

- soit en mesurant l'augmentation du SP libre
- soit en mesurant la diminution de la laque

a) - La mesure de l'augmentation du SP libre exige de se placer au voisinage du maximum d'absorption de ce dernier, soit de 515 mμ . Le graphique 2 (p.31) montre que, dans cette zone, la présence de laque interfèrera toujours dans les lectures, même si l'on abaisse la longueur d'onde de la lecture jusqu'à une valeur voisine par exemple de 480 mμ , nettement plus favorable au SP qu'à la laque. Ce mode de lecture n'a donc pas été utilisé.

b) - Pour la mesure de la diminution de la laque, il faudra choisir une longueur d'onde voisine du maximum d'absorption de cette

dernière, soit de 565 mμ . Le graphique 2 met en évidence qu'à 600 mμ , l'absorption due à la laque est encore très importante, alors que celle due au SP est pratiquement nulle. Le même graphique montre que nous avons encore la possibilité de choisir la longueur d'onde de 580 mμ qui est le maximum d'absorption de la laque lorsque l'on prend le SP comme solution de référence. La lecture sera rapportée alors, non plus à de l'eau distillée, mais à une solution de SP dont la concentration correspond à celle de l'expérience. Tout au long de nos essais, nous avons utilisé parallèlement ces deux systèmes de lecture, le second se révélant dans l'ensemble légèrement plus avantageux que le premier.

III - Réalisation des expériences et discussion des résultats

1) Expériences préliminaires

Quelques expériences préliminaires nous ont permis de serrer le problème d'un peu plus près.

Elles ont été réalisées en ajoutant successivement dans des tubes jaugés à 50 ml :

- 2 ml de réactif salin de BANERJEE (R.3) ou 0,4 ml d'acide chlorhydrique au centième (R.4)
- des doses croissantes de F^-
- la solution de Th (R.1 ou R.8)
- la solution de SP (R.2)
- de l'eau distillée qs pour 50 ml

La lecture a été effectuée au spectrophotomètre Spectral Junior Jouan en cuves de 10 mm, comparativement à 600 mμ en prenant l'eau comme milieu de référence, et à 580 mμ en prenant le SP comme solution de référence.

A - Expériences en milieu salin

Celles-ci nous ont apporté quelques renseignements.

a) Elles ont confirmé d'abord la dose minimale de Th nécessaire pour couvrir toute l'étendue d'une gamme de 0 à 50 μg de F, soit, dans nos conditions opératoires, en pratique 0,5 ml de solution 0,004 M de Th. En-dessous de cette dose, la courbe prend une allure d'asymptote (le palier ne marque pas de cassure nette de la courbe ; cette particularité confirme bien la nécessité de se trouver en présence non pas de la quantité théoriquement nécessaire de Th, mais d'un excès suffisant de celui-ci par rapport à F^-).

b) En ce qui concerne l'excès indispensable de SP par rapport au Th, quelques essais effectués dans des conditions théoriquement inadéquates (c'est-à-dire avec un rapport moléculaire Th/SP $>$ 1), ont montré que l'influence de F^- sur la laque, bien que peu sensible, restait cependant visible (l'addition de F^- rompant l'équilibre primitif laque Th-SP / Th libre). Cette influence était encore faiblement marquée pour un rapport Th/SP atteignant 5 (graphique 27).

Pour des conditions au contraire favorables (Th/SP $<$ 1) nous avons choisi le rapport Th/SP = 0,25 et nous avons obtenu cette

fois-ci une pente appréciable, puisque l'écart des D.O. entre le tube 0 et le tube 50 µ g de F^- est de l'ordre de 0,35 (graphique 27).

B - Expériences en milieu exclusivement chlorhydrique

En milieu chlorhydrique, nous avons étudié trois doses (⁂) différentes de Th et de SP, soit, par tube :

0,5 Th - 1 SP ; rapport Th/SP = 0,5

0,5 Th - 2 SP ; rapport Th/SP = 0,25 (doses correspondant aux expériences faites en milieu salin)

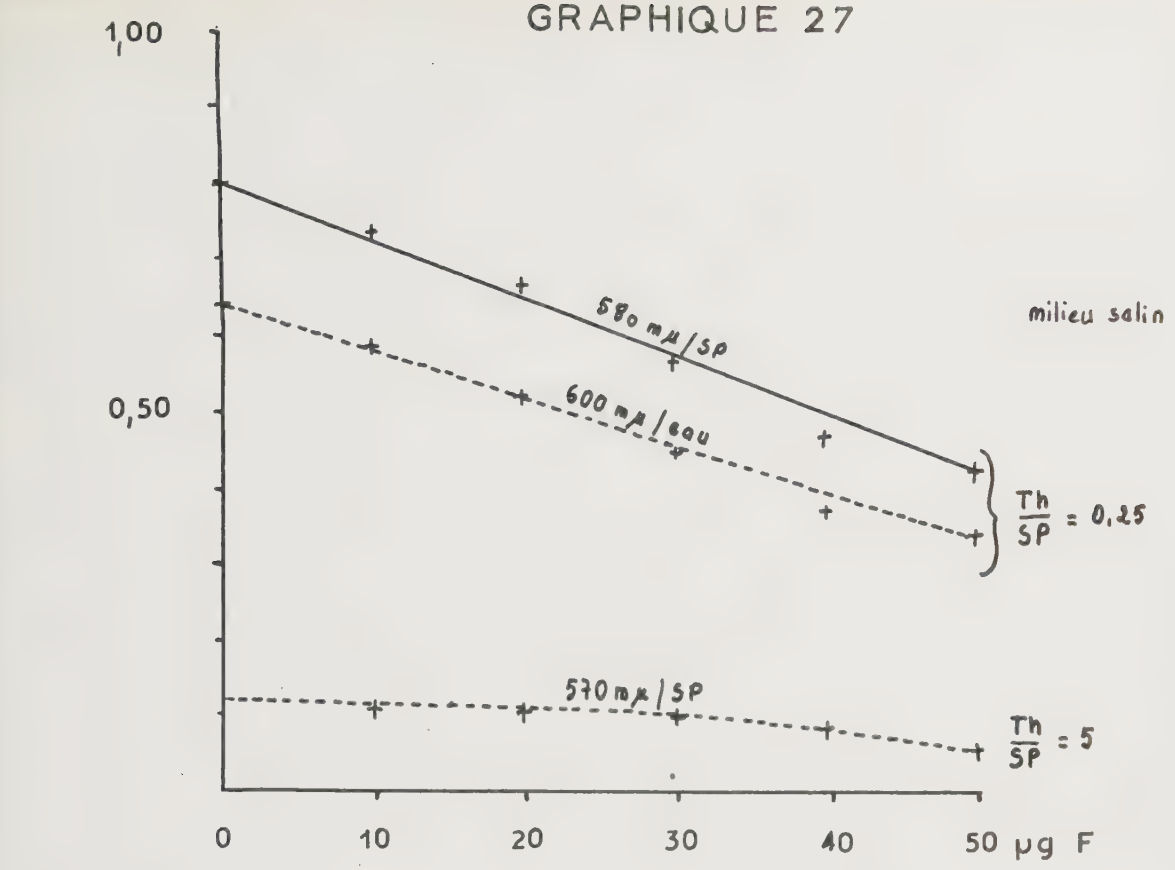
0,75 Th - 2 SP; rapport Th/SP = 0,375 (pour cette dernière proportion, la D.O. plus élevée nous a contrainte à ne conserver que la lecture à 580 mµ en prenant le SP comme solution de référence).

Le pH des expériences variait de 3,10 à 3,15 environ.

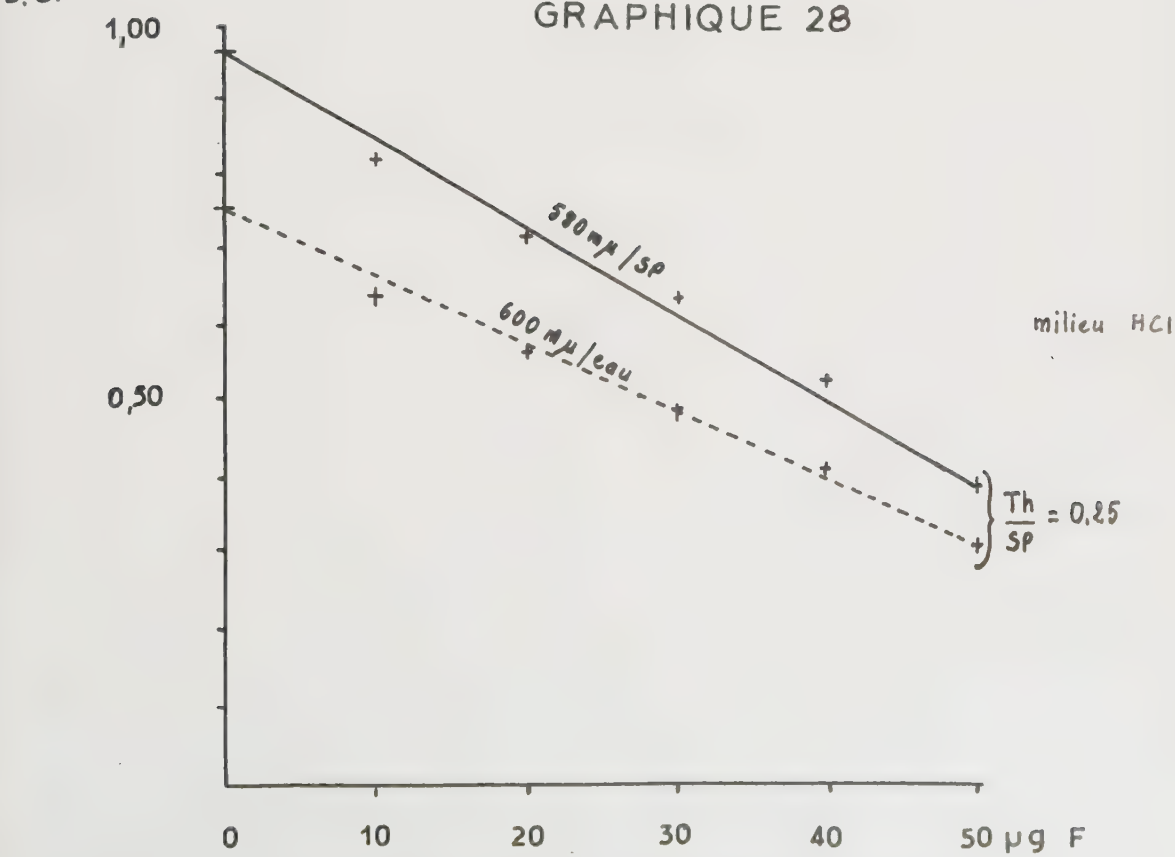
Au premier abord, les 3 essais nous ont donné des résultats satisfaisants et comparables, et la lecture à 580 mµ s'est révélée un peu plus avantageuse que la lecture à 600 mµ . L'écart des D.O. entre le tube 0 et le tube 50 µ g de F^- est de l'ordre de 0,45 (à 600 mµ /eau) et 0,60 (à 580 mµ /SP).(Graphique 28)

(⁂) - Désormais, une dose "1" signifiera 1 ml de solution 0,004 M qu'il s'agisse de Th ou de SP.

GRAPHIQUE 27



GRAPHIQUE 28



Expériences préliminaires.

C - Comparaison

Le rapprochement des graphiques 27 et 28 montre, comme nous l'avions prévu, que la pente du second est plus favorable que celle du premier.

Mais, quel que soit le milieu, les courbes présentent dans l'ensemble un caractère commun : l'irrégularité. Cette irrégularité se trouve confirmée, dans les deux milieux, par la comparaison d'une série de tubes strictement identiques (correspondant à 20 μ g de F^-), dont l'écart de D.O. peut dépasser $\pm$ 10 p. 100.

Nous avons donc cherché à améliorer la régularité de la réaction en offrant toujours à F^-, quelle que soit sa dose, une laque formée dans des conditions strictement identiques. Et, à cet effet, nous avons été amenée à utiliser, pour la préparation des gammes, non plus des solutions séparées de Th et de SP, mais une seule solution de laque préparée une fois pour toutes. Cette façon de faire comporte un avantage supplémentaire : la simplicité.

2) Expériences faites avec des laques préparées à l'avance

A partir d'une première laque préparée en milieu chlorhydrique par mélange de 12,5 ml de Th 0,004 M (R.1) et de 25 ml de SP à 2 p. 1000 (soit environ 2,3 ml de SP 0,004 M - R.2b-) pour 1 litre (rapport Th/SP environ 0,5), trois expériences principales ont été réalisées avec des concentrations variables de laque et de F^- (pH voisin de 3,10) :

1 - au bout de 2 jours, avec 40 ml de laque, amenant 0,5 Th / 1 SP, pour un volume total de 50 ml et des doses de F^- allant de 0 à 50 µ g (lecture en cuves de 10 mm)

2 - au bout de 5 jours, avec 10 ml de laque, amenant 0,125 Th /0,25 SP, pour un volume total de 25 ml et des doses de F^- allant de 0 à 25 µ g (lecture en cuves de 20 mm)

3 - au bout de 6 jours, avec 4 ml de laque, amenant 0,05 Th / 0,1 SP, pour un volume total de 10 ml et des doses de F^- allant de 0 à 5 µ g (lecture en cuves de 20 mm).

Les 3 courbes, toutes trois très satisfaisantes, ont montré :

a) que le mode opératoire utilisant une laque préparée à l'avance paraissait devoir se révéler efficace

b) que la laque présentait un caractère de stabilité très appréciable (fait confirmé ultérieurement par des essais de conservation plus

prolongés - voir p.105). La gamme elle-même peut dans certaines conditions se conserver plusieurs semaines sans grand changement.

c) enfin qu'il était possible de réduire sans difficulté et sans que la précision semble en souffrir, le volume total et les concentrations. A titre d'exemple, nous présentons comparativement une courbe obtenue pour une gamme de 0 à 50 µ g dans un volume total de 50 ml et pour une gamme de 0 à 5 µ g dans un volume total de 10 ml (graphiques 29 (¥) et 30).

- Devant ces résultats encourageants, nous avons donc entrepris une étude systématique de l'emploi des laques préparées une fois pour toutes.

Mode opératoire

Cette étude a été entièrement faite sur des gammes allant de 0 à 5 µ g de F^-, dans un volume total de 10 ml.

Les doses croissantes de F^- sont ajoutées à la laque, et le volume est complété à 10 ml avec de l'eau distillée.

La lecture des expériences se fait alors en cuves de 20 mm à 600 mµ en prenant l'eau comme milieu de référence, et à 580 mµ en prenant le SP comme solution de référence.

(¥) - pour le troisième mode de lecture de cette courbe, voir § d de la page 110.

Laques

Nous avons préparé, en milieu salin et en milieu chlorhydrique, et principalement dans ce dernier milieu, des laques contenant des proportions variées de Th et de SP.

De plus, afin d'augmenter la marge du volume disponible pour la prise d'essai lors d'un dosage de F^- , nous avons cherché jusqu'à quelles limites l'on pouvait réduire le volume réservé à la laque en augmentant la concentration de celle-ci.

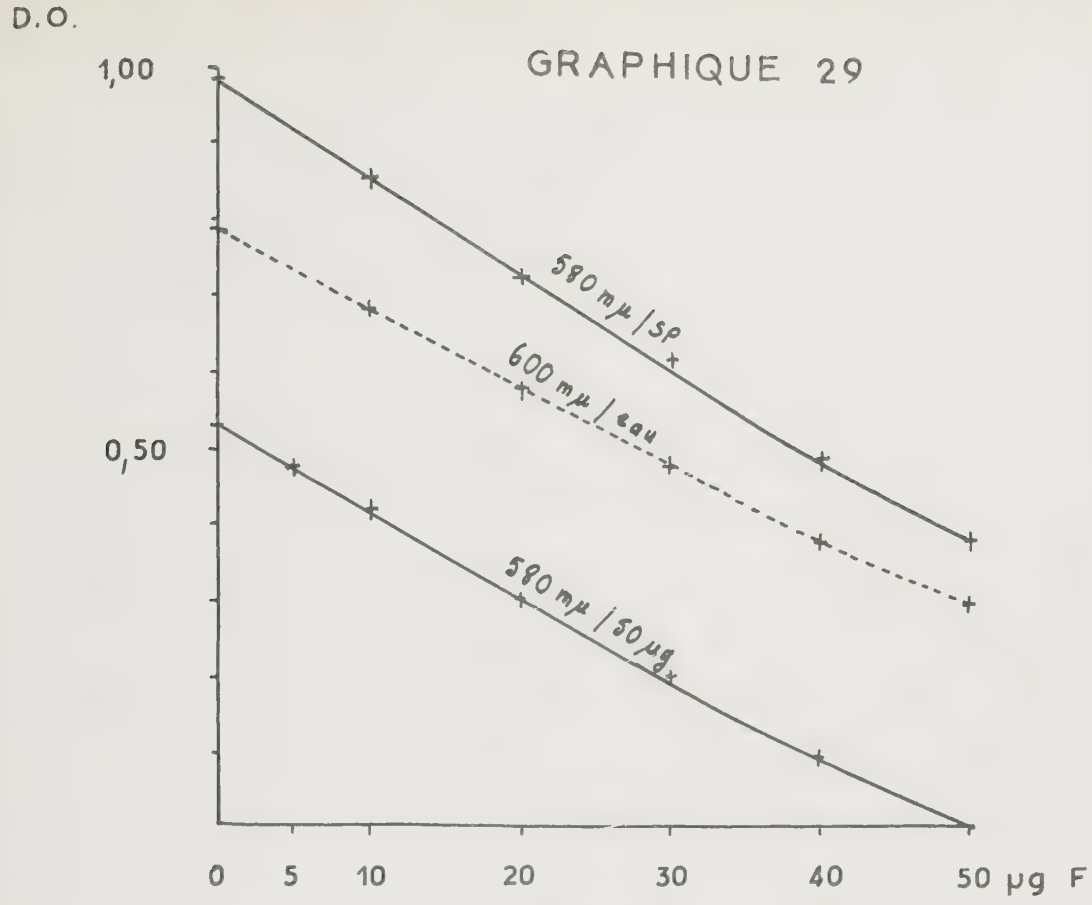
De chacune des laques Th/SP, nous avons donc préparé 3 concentrations différentes :

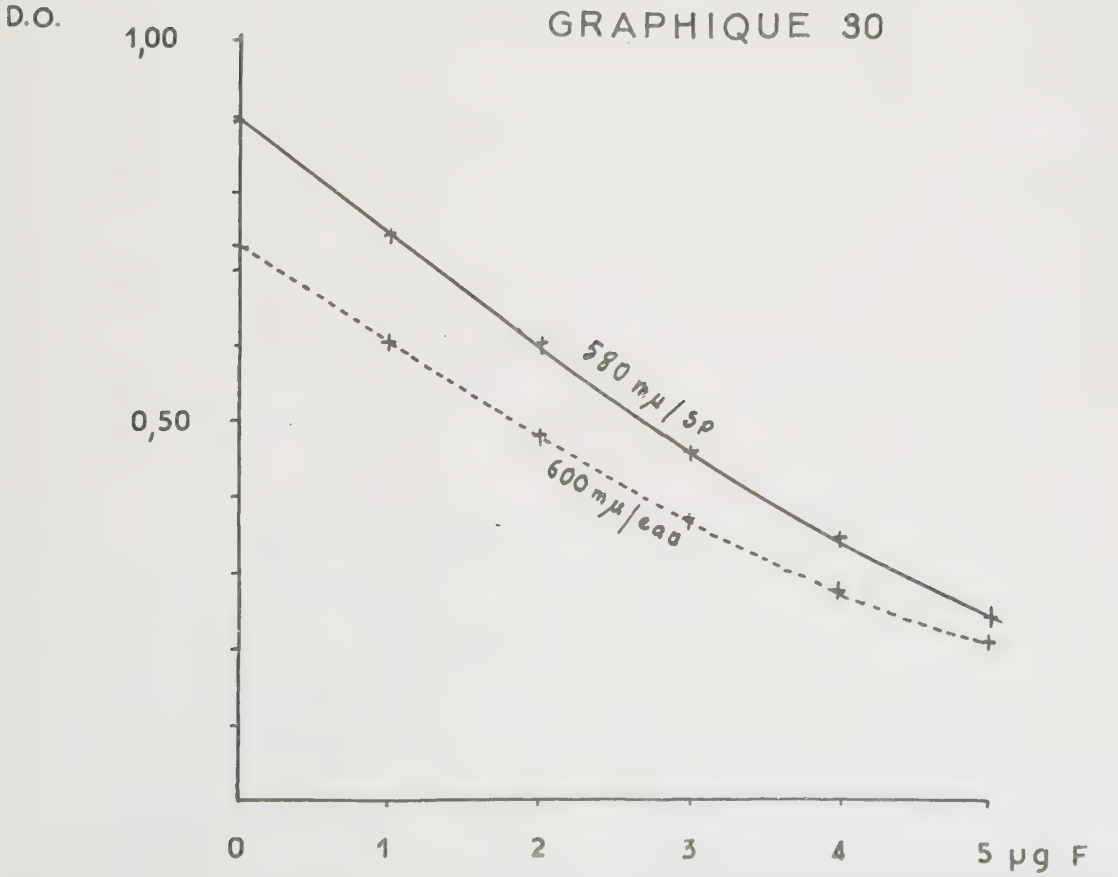
- laque type A : à utiliser à la dose de 1 ml par tube
- laque type B : " " " " " " 2,5 ml " "
- laque type C : " " " " " " 5 ml " "

A - Expériences en milieu salin

Nous n'avons étudié ici qu'un seul rapport Th/SP = 0,25 et calculé la concentration des laques de type A, B et C de façon à avoir toujours dans le volume final de 10 ml : 0,05 Th/0,2 SP / 0,4 réactif salin (pour une gamme de 0 à 5 μ g de F^-). Le pH final est voisin de 3,55.

On obtient avec ces laques des écarts de D.O. de l'ordre de 0,40 entre le tube 0 et le tube 5 μ g de F^- (lecture à 580 mμ - solution de référence = SP), et nous avons constaté encore que les gammes étaient susceptibles de se conserver sans grand changement pendant un mois.





Réduction de la gamme.- milieu HCl - Th/SP = 0,5

De nombreux essais ont été ainsi effectués avec ces laques sur une période qui s'est étendue jusqu'à près de 3 ans.

La laque de type A s'est conservée pendant tout ce laps de temps, même exposée à la lumière (parfois même au soleil) et aux températures variables d'un laboratoire. La laque de type B s'est conservée le même temps, du moins à l'obscurité. Par contre, la laque de type C a du être éliminée au bout d'un an, même celle qui était conservée au frigidaire et à l'obscurité ; elle s'était partiellement décolorée.

Nous donnons à titre d'exemple une courbe obtenue avec la laque de type A (graphique 31 (*)) conservée 2 ans 1/2 au laboratoire.

Il parait donc logique, du moins en milieu salin, de préférer :

- la laque de type A, lorsqu'on désire la conserver ou lorsque les nécessités opératoires y poussent (prise d'essai $\geqslant$ 5 ml)

- la laque de type C dans le cas général : dosage dans des délais relativement courts, et prise d'essai $\leqslant$ 5 ml, afin d'éviter la mesure inutile de trop petits volumes.

B - Expériences en milieu chlorhydrique

Dans ce milieu, nous avons poussé l'expérience plus à fond, en étudiant 3 proportions différentes de SP et de Th, chacune de ces

---

(*) - Voir remarque de la page 103.

laques étant encore préparée à 3 concentrations différentes : type A, B et C , ce qui donne au total 9 laques.

Dans le volume final de 10 ml de chaque tube, nous aboutissons respectivement aux 3 proportions suivantes :

1 - laque α : 0,05 Th/0,1 SP (rapport Th/SP = 0,5)

2 - laque β : 0,05 Th/0,2 SP (rapport Th/SP = 0,25)

Cette deuxième laque est comparable à celle que nous avons étudiée en milieu salin. La courbe obtenue avec la laque β de type C est présentée au graphique 32 (*). Le rapprochement des graphiques 31 et 32 fait apparaitre encore dans les conditions où nous opérons le net avantage du milieu exclusivement chlorhydrique (écart de D.O. entre les deux tubes extrêmes : 0,60 au lieu de 0,40).

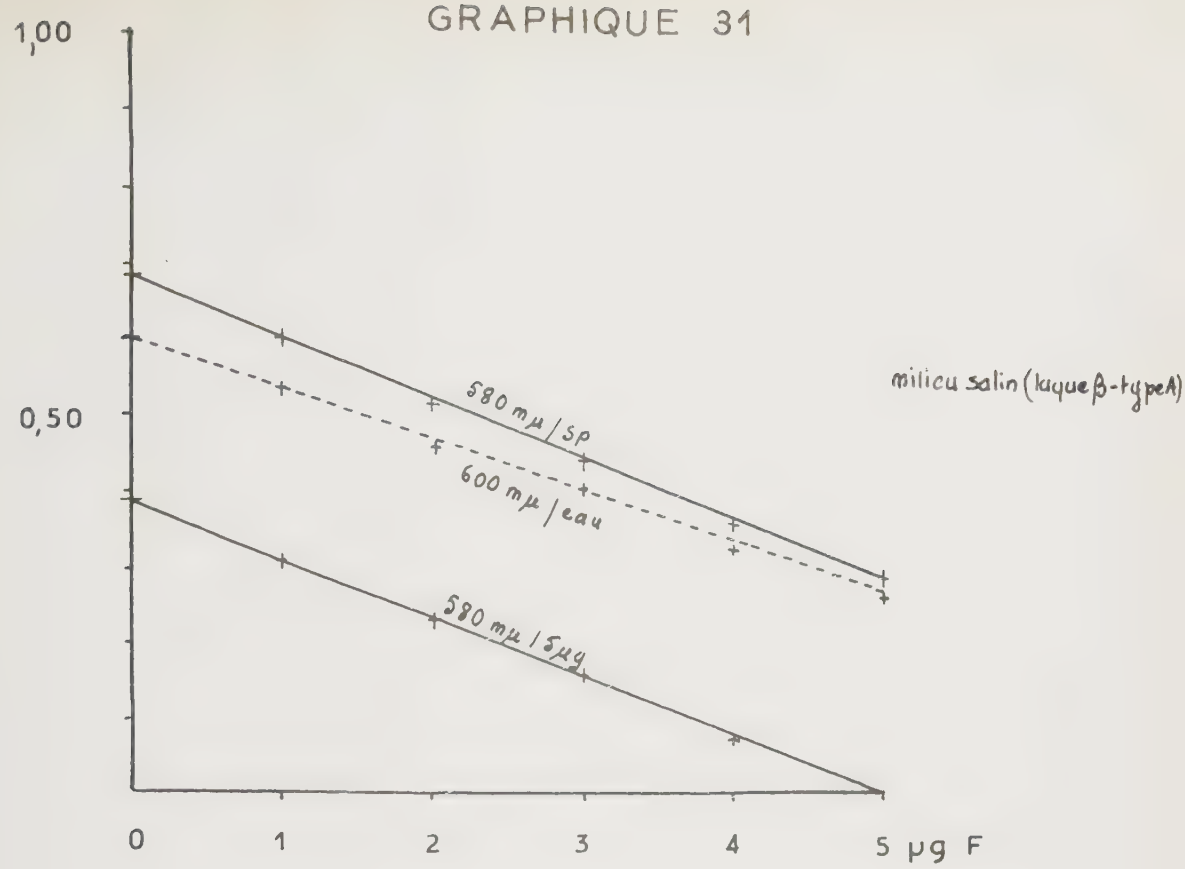
Pour ces deux premières laques, le pH final des tubes est pratiquement identique et se situe vers pH 3,1 à 3,2.

3 - laque γ : 0,075 Th / 0,2 SP (rapport Th/SP = 0,375)

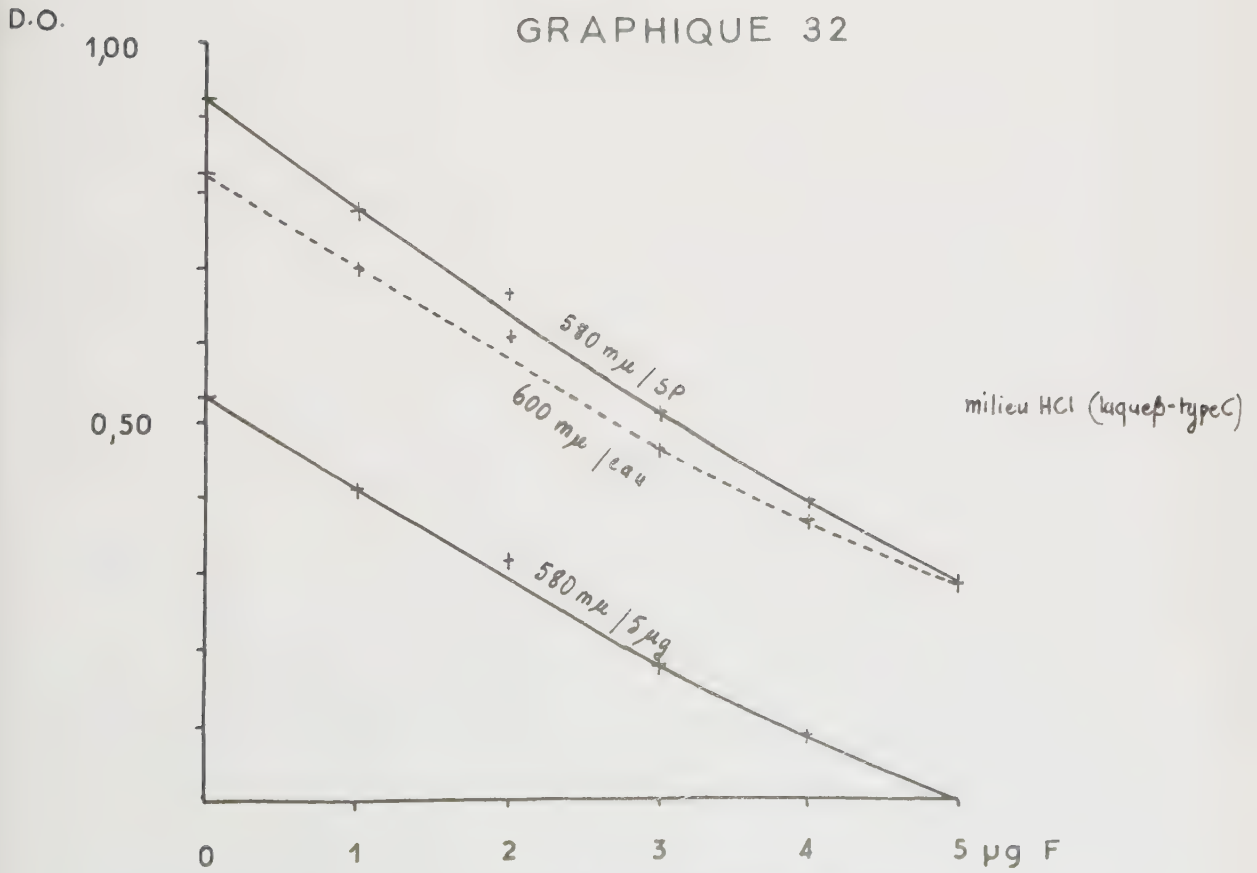
Avec cette dernière laque, le pH final des tubes est un peu plus élevé et atteint 3,4 à 3,5 (soit le pH des expériences faites en milieu salin). Nous avons par ailleurs été amenée à supprimer ici la lecture à 600 mμ , avec l'eau distillée comme milieu de référence, la D.O. étant alors trop élevée.

(*) - Voir remarque de la page 103.

GRAPHIQUE 31



GRAPHIQUE 32



Laques préparées à l'avance = Comparaison des 2 milieux

Des essais sur ces 9 laques ont été effectués sur une période atteignant près de 3 ans.

La conservation des laques de type A et B s'est révélée excellente, du moins à l'obscurité pour les laques de type B, et même à la température ordinaire du laboratoire et à la lumière pour celles de type A. Les laques de type C se sont également conservées 3 ans au frigidaire ou à l'obscurité, mais celles conservées sans précautions se sont décolorées progressivement et ont du être éliminées au bout d'un an environ.

Dans l'ensemble, les écarts de D.O. obtenus avec toutes les laques, entre le tube 0 et le tube 5 μ g de F, sont du même ordre de grandeur et se maintiennent en général entre 0,55 et 0,65 environ. Les gammes ainsi obtenues en milieu chlorhydrique semblent se conserver, elles aussi, plusieurs semaines et même parfois, dans certaines conditions, plusieurs mois.

Mais elles présentent encore, malheureusement, un caractère assez général (commun du reste avec les gammes obtenues en milieu salin) : si beaucoup d'entre elles sont parfaitement correctes, d'autres toutes aussi nombreuses présentent par-ci, par-là, des points aberrants apparemment inexplicables. Nos tentatives d'élimination de ces points aberrants font l'objet du chapitre suivant.

Il nous parait intéressant de présenter 2 exemples qui illustrent bien le caractère un peu déconcertant des résultats obtenus, tantôt excellents et prometteurs, tantôt très médiocres et décourageants.

- Exemple 1 : de 2 courbes effectuées le même jour, au bout de 3 ans, avec la laque α de type C, l'une est excellente (graphique 33), l'autre au contraire, comporte sans raison apparente un point nettement aberrant (graphique 34 (¤)).

- Exemple 2 : au contraire ici, 2 courbes effectuées à 1 mois d'intervalle avec la laque γ de type B, vieille de 2 ans 1/2, se révèlent point par point, strictement identiques et superposables(¤), (graphiques 35 et 36), du moins en ce qui concerne un des modes de lecture (courbes du bas).

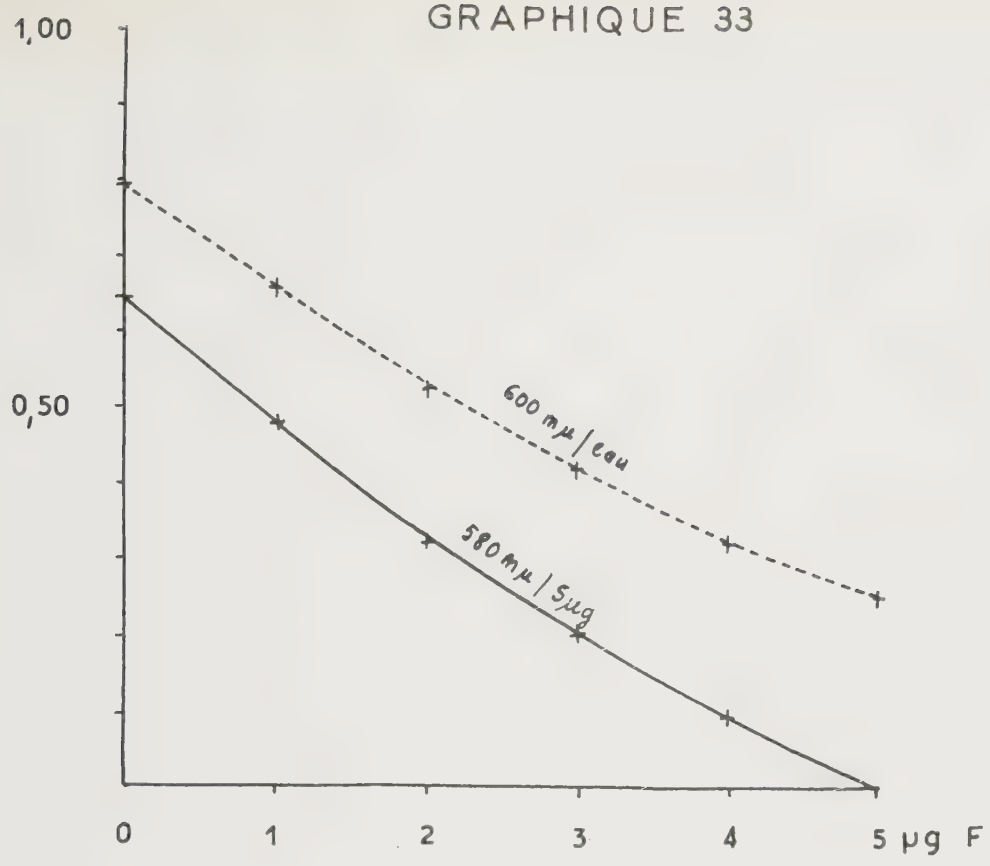
Devant ces résultats, il devient difficile de choisir une laque de préférence à une autre. Puisque l'apport d'une plus forte dose de Th dans la laque γ n'apporte pas d'amélioration systématique, nous l'avons estimé sans intérêt. De même, nous avons éliminé la laque β, dont le rapport Th/SP, 2 fois plus faible que dans la laque α n'apporte non plus aucun avantage.

Nous avons donc adopté finalement la laque α apportant dans chaque tube 0,05 Th / 0,1 SP (rapport Th/SP = 0,5) quantités qui paraissent en définitive suffisantes.

(¤) - Pour le mode de lecture spécial de ces courbes, voir le § d de la page 110.

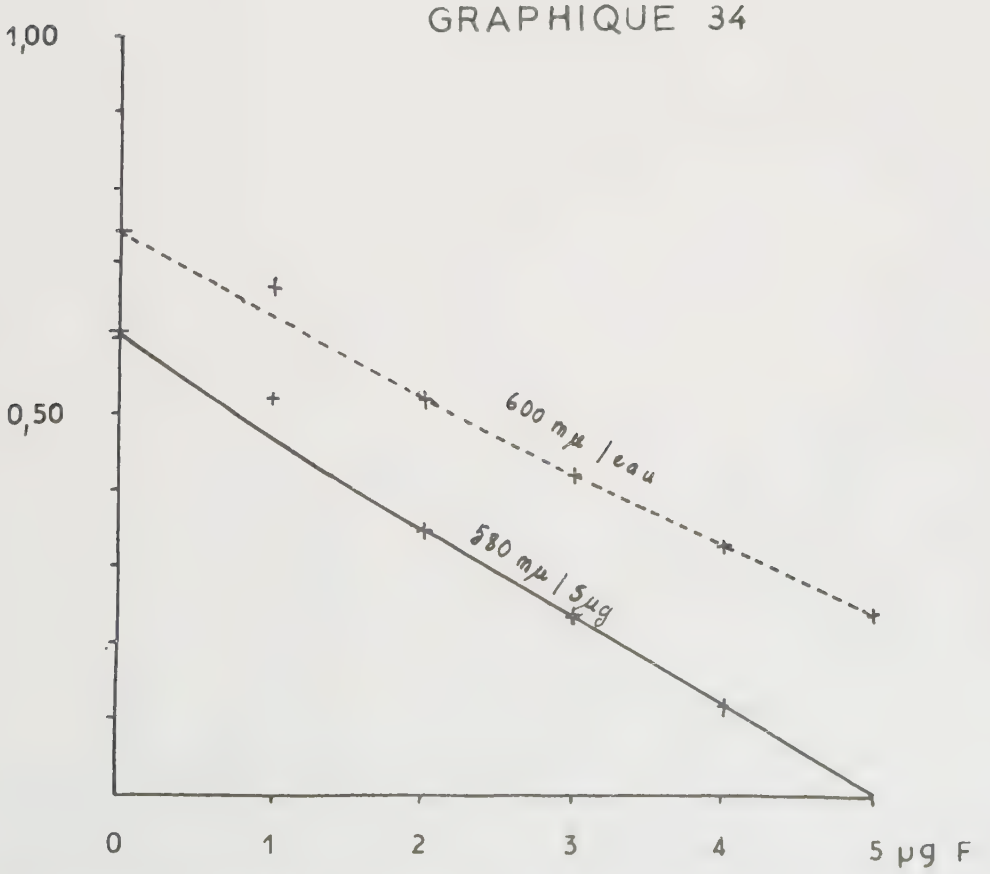
D.O.

GRAPHIQUE 33



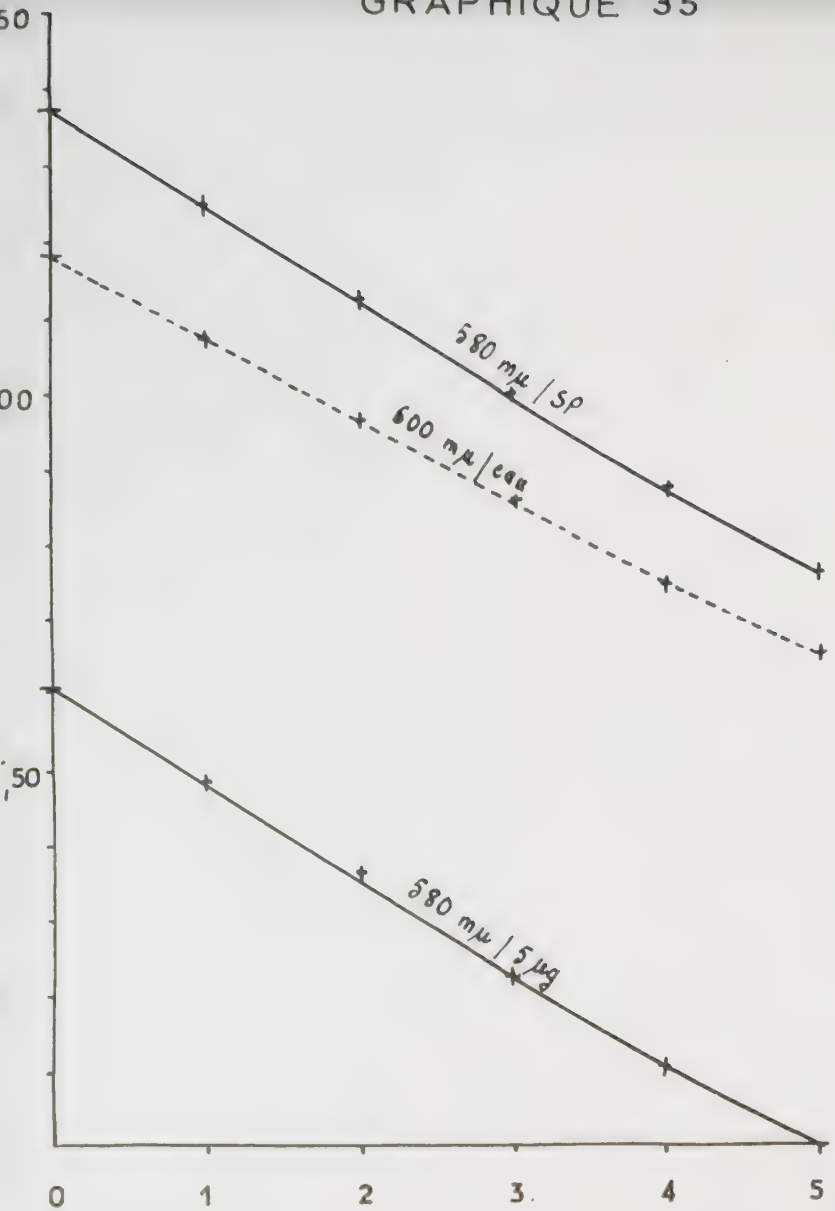
D.O.

GRAPHIQUE 34

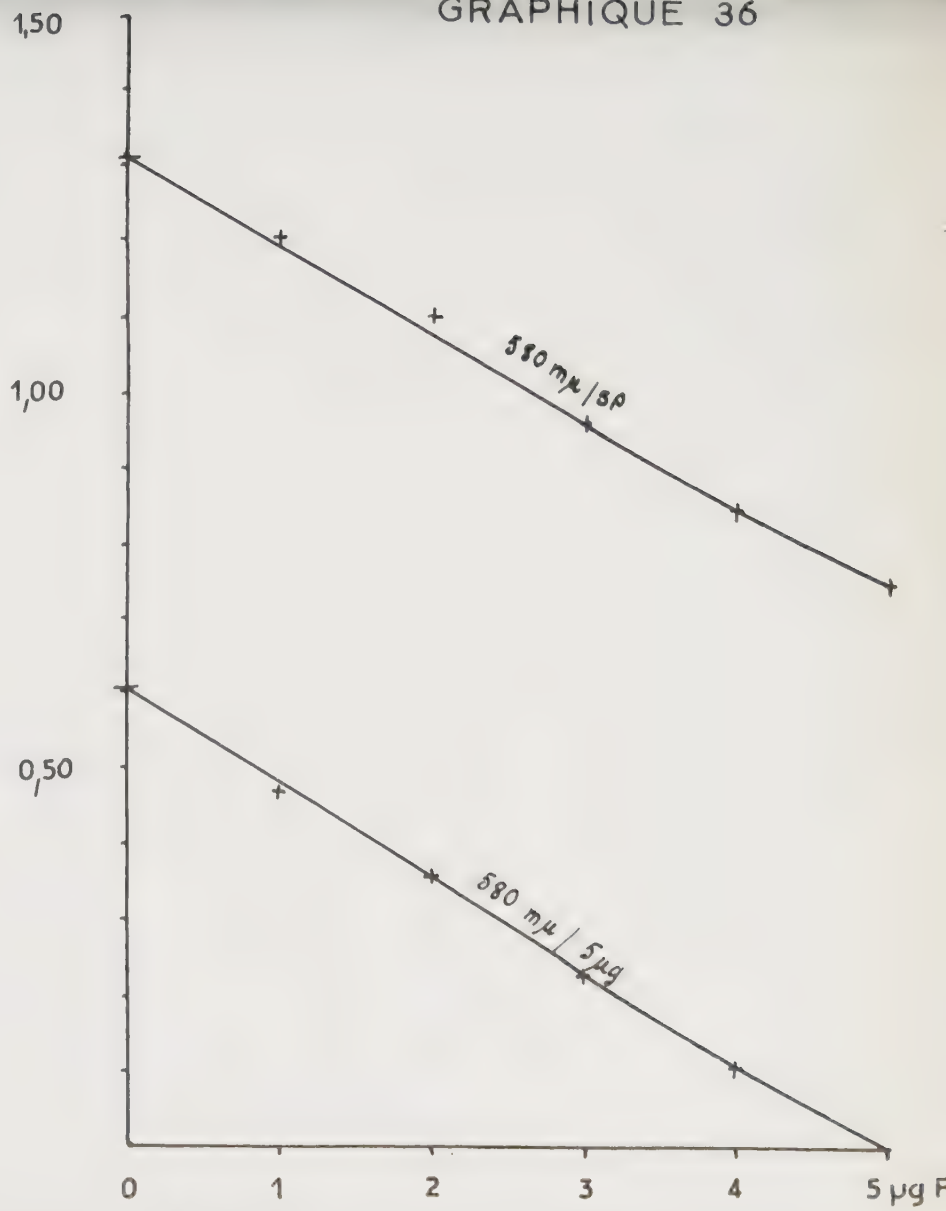


Laques conservées : (laque α - type C) - Comparaison de 2 courbes faites à la suite l'une de l'autre milieu HCl

GRAPHIQUE 35



GRAPHIQUE 36



Laques conservées: (laque γ - type β) - Comparaison de 2 courbes faites à 1 mois d'intervalle-milieu HC

3) Essais d'amélioration de la régularité des gammes obtenues

Les irrégularités que nous signalions plus haut nous ont amenée à tenter d'éliminer au mieux toutes les causes d'erreur pouvant résulter d'une part de la manipulation, d'autre part de la réaction elle-même. Ces essais ont été effectués uniquement en milieu chlorhydrique.

A - Manipulation

Outre les précautions courantes, déjà prises bien entendu (vérification des pipettes, tubes jaugés, cuves, etc ...) , nous avons cherché d'abord, par acquit de conscience, à améliorer tout ce qui pouvait nuire matériellement à une bonne reproductibilité des manipulations.

a) Pour éviter l'ajustage au volume de 10 ml, soit par la mesure de l'eau distillée en quantité suffisante, soit par l'ajustage au trait de jauge de tubes jaugés, et pour éviter en même temps la mesure de trop petits volumes, nous avons choisi de toujours verser dans chaque tube 5 ml de laque et 5 ml de solution de F^- quelle que soit la dose de F^- introduite. A cet effet :

- pour la laque, nous avons adopté définitivement la laque de type C (voir page 104).

- pour la solution de F^-, nous avons préparé une fois pour toutes des dilutions croissantes de F^- telles que 5 ml de ces dilutions suc-

cessives contiennent respectivement 1, 2, 3, 4 et 5 µ g de F^-.

b) De plus, bien que nous opérions seulement sur des volumes de 10 ml, nous avons adopté des gros tubes (genre tubes de Nessler) afin de pouvoir agiter, tube par tube aussitôt après addition des deux solutions, sans qu'intervienne aucun contact avec la main ou un quelconque bouchon pour obturer le tube.

c) Enfin, les pipettes, bien que vérifiées, ont été numérotées, afin que chaque solution soit toujours mesurée avec la même pipette et qu'une erreur venant de ce côté matériel ne puisse absolument pas passer inaperçue.

d) En outre, nous disposions dorénavant d'un appareil nettement plus précis et plus stable que le spectrophotomètre Spectral Junior Jouan : le spectrophotomètre Jean et Constant (modèle U.V.) avec lequel seront faites désormais toutes les lectures de nos expériences, directement en D.O. (et non plus par transformation des pourcentages de transmission en D.O. à l'aide du calcul).

Il nous a paru aussi plus logique d'adopter définitivement un mode de lecture que nous avions déjà utilisé quelquefois : choisir comme solution de référence, non pas la solution de SP correspondant à l'expérience, mais le véritable "témoin-réactif", c'est-à-dire en fait la laque elle-même. L'augmentation de la dose de F^- amenant une diminution de la quantité de laque, le tube témoin sera donc alors celui comportant le minimum de laque, donc le maximum de F^-, soit en pratique, dans nos expériences, le tube 5 µ g de F^-. Cette lecture faite à 580 mµ

s'est révélée à l'usage, sensiblement analogue (mais parfois légèrement plus favorable) à celle consistant à prendre le SP comme référence, mais de toute façon plus pratique.

Ceci bien entendu, sans préjudice, lorsqu'elle est possible, de la lecture faite à 600 mμ en prenant l'eau comme référence, seul témoin de lecture réellement constant.

Une série d'expériences a donc été entreprise dans ces nouvelles conditions, à partir d'une laque analogue à la laque (0,05 Th/0,1 SP par tube) préparée en milieu chlorhydrique et utilisée dans un intervalle de 10 jours après sa préparation.

Nous avons encore retrouvé la même inconstance dans les résultats obtenus, comme le montrent les deux courbes choisies comme exemple, pourtant effectuées de façon exactement semblable :

- l'une au bout de 6 jours, excellente (graphique 37)
- l'autre " de 9 jours, irrégulière (graphique 38)

Il s'est trouvé que, dans cette série d'expériences, le pH final des tubes descendait à 2,9 -3,0, c'est-à-dire un peu plus bas que dans toutes les expériences précédentes, et légèrement en-dessous de la limite inférieure du palier optimal de formation de la laque en milieu chlorhydrique. Contrairement à ce que nous pouvions attendre, la pente est ici légèrement plus avantageuse que celle obtenue jusqu'à présent : l'écart de D.O. entre les deux tubes extrêmes atteint 0,70 à 0,80. Nous présentons plus loin, au paragraphe D- page 116, les résultats d'une série d'expériences systématiques faites à des pH de

plus en plus bas, en-dessous du palier optimal. L'étude par titrimétrie colorimétrique (2° chapitre) nous apportera l'explication de ces résultats (voir p. 130).

B - Modalité de la réaction

Devant l'échec (... attendu) de ces multiples précautions, nous avons conclu que l'irrégularité venait en fait de la réaction elle-même.

Nous avons alors essayé d'influencer la réaction par divers moyens :

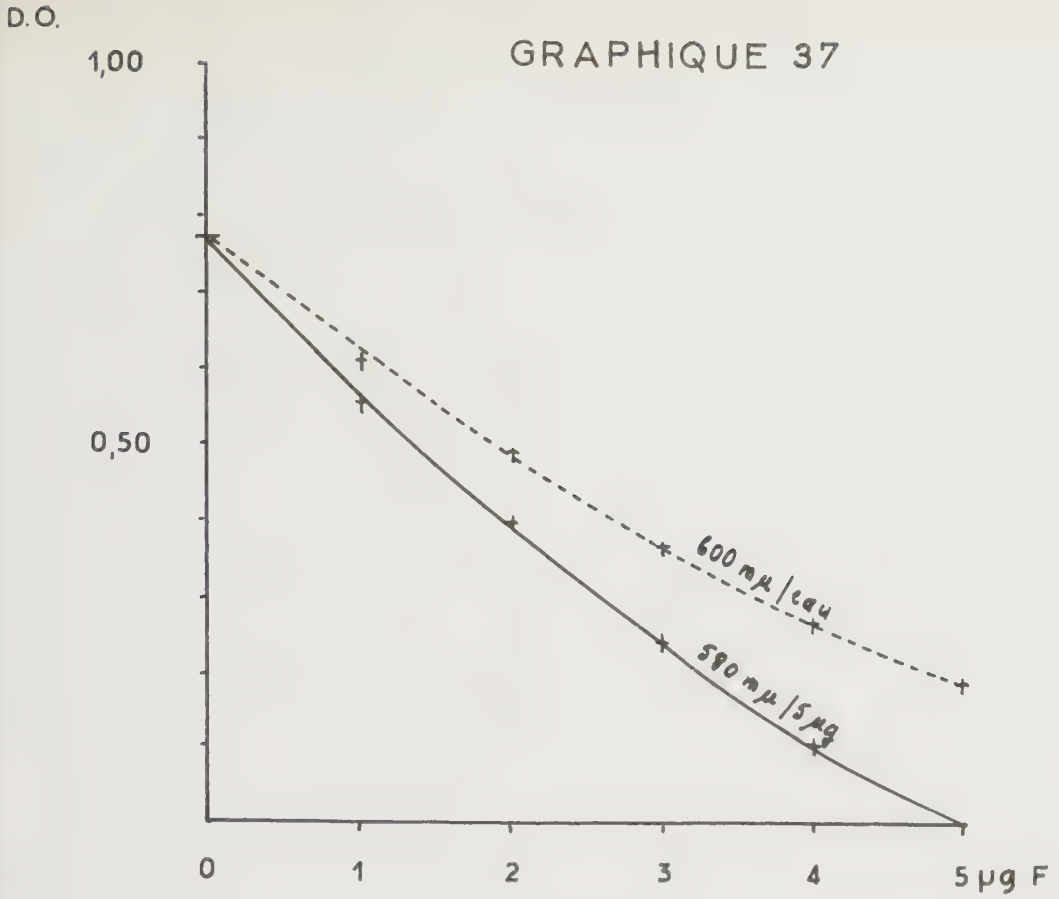
- intervertir l'ordre des réactifs
- modifier le mode d'agitation
- rechercher l'influence de la température
- étudier de plus près l'évolution des D.O. dans le temps
- centrifuger la laque avant emploi

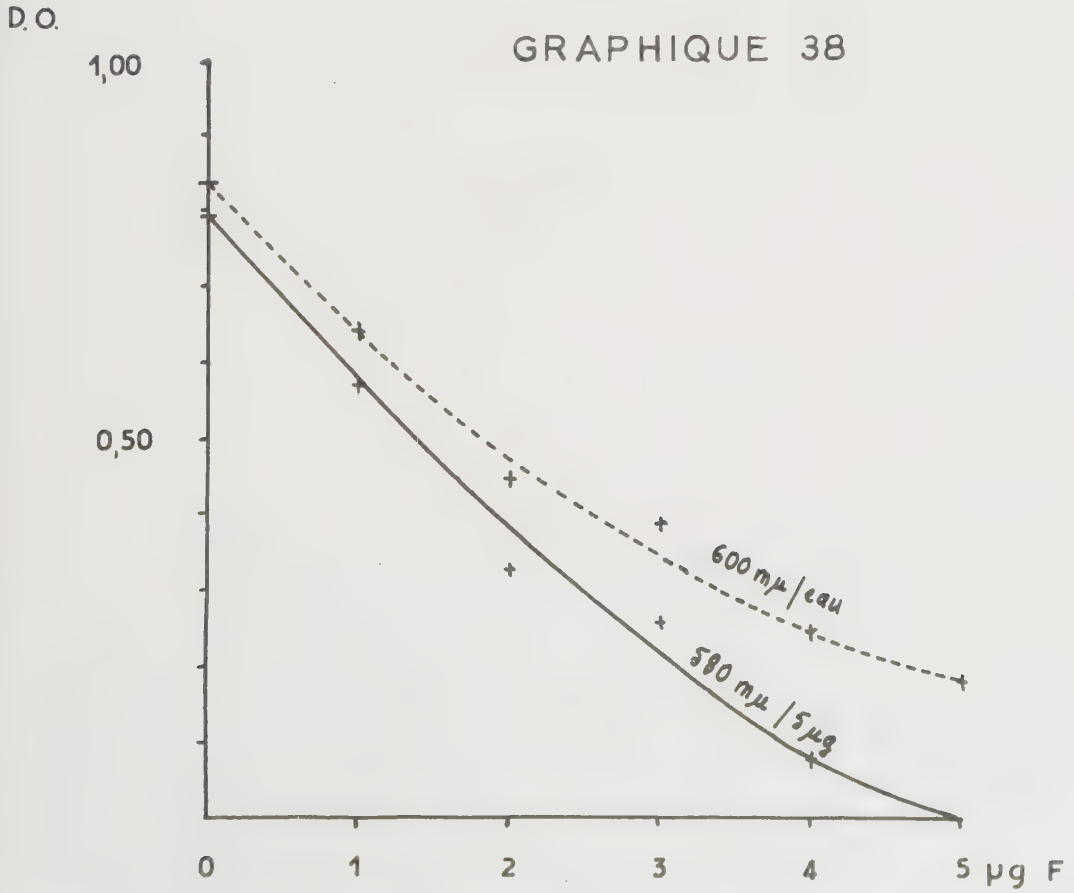
etc ...

Nous avons même recherché l'influence possible de vapeurs de Brome pouvant "traîner" dans le laboratoire.

Aucune de ces tentatives n'a amené d'amélioration dans la constance des résultats, et il nous apparaît jusqu'à présent impossible de prévoir la réussite ou non d'une gamme.

Ces échecs nous ont alors conduite à renoncer à l'emploi systématique d'une laque déterminée, préparée à l'avance, malgré sa remarquable conservation, pour tenter l'emploi de laques préparées extemporanément. Les expériences ainsi réalisées et les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.





Essais d'amélioration de la régularité : milieu HCl (laque a - type C) pH #3

4) Expériences faites à partir de laques extemporanées

Dans ces expériences , le milieu salin a encore été pratiquement abandonné, et nous ne présentons ici que des expériences faites en milieu chlorhydrique. Le pH final des tubes était de l'ordre de 3,0 comme au paragraphe précédent.

A - Mode opératoire adopté dorénavant

Dans une série de gros tubes (genre tubes de Nessler), mesurer à la pipette :

- 5 ml de laque extemporanée, amenant 0,05 Th / 0,1 SP par tube
- 5 ml de solution de F^- (quelle que soit la dose de F^- de 0 à 5 µ g)

Agiter chaque tube aussitôt après sa préparation. Lire en cuve de 20 mm au spectrophotomètre Jean et Constant :

- d'une part à 600 mµ en prenant l'eau comme référence
- d'autre part à 580 mµ en prenant le tube 5 µ g de F^- comme référence.

B - Résultats

Nous avons d'abord effectué selon ce nouveau mode opératoire 5 expériences successives. Les 5 courbes obtenues ont été très satisfaisantes sans un seul point aberrant. A titre d'exemple, nous donnons le graphique 39. Dans les autres courbes, aussi régulières, l'écart de

D.O. entre le tube 0 et le tube 5 µ g de F^- a oscillé entre 0,74 et 0,78.

Nous avons cru bon alors de confier la technique, pour vérification, à une main étrangère. La courbe obtenue a été tout aussi satisfaisante et strictement comparable .

Devant cette amélioration très nette, jusqu'à présent inexplicable, nous avons tenu, dans le même esprit, à effectuer selon ce mode opératoire, quelques dosages de solutions inconnues.

Dosages de solutions inconnues

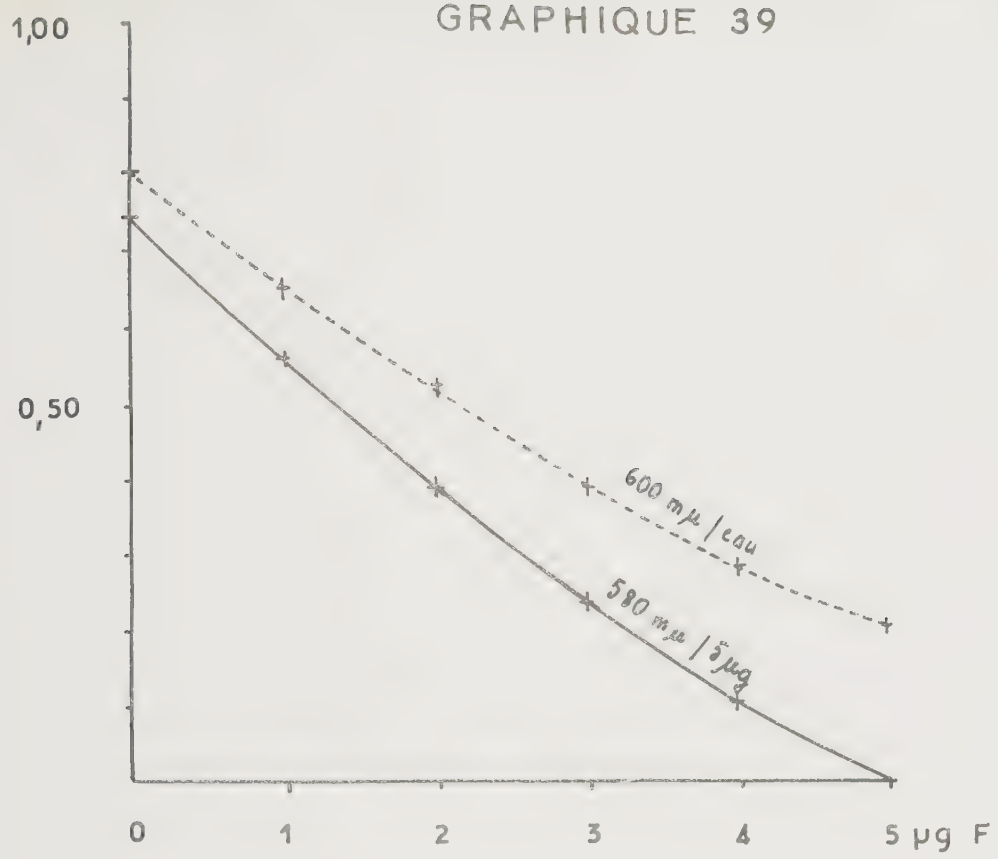
Nous avons fait préparer 3 solutions inconnues : x, y et z sur lesquelles nous avons effectué 2 dosages à un jour d'intervalle et que nous avons également confiées pour dosage à une main étrangère.

Les résultats obtenus exprimés en µ g de F^- par tube sont groupés dans le tableau suivant :

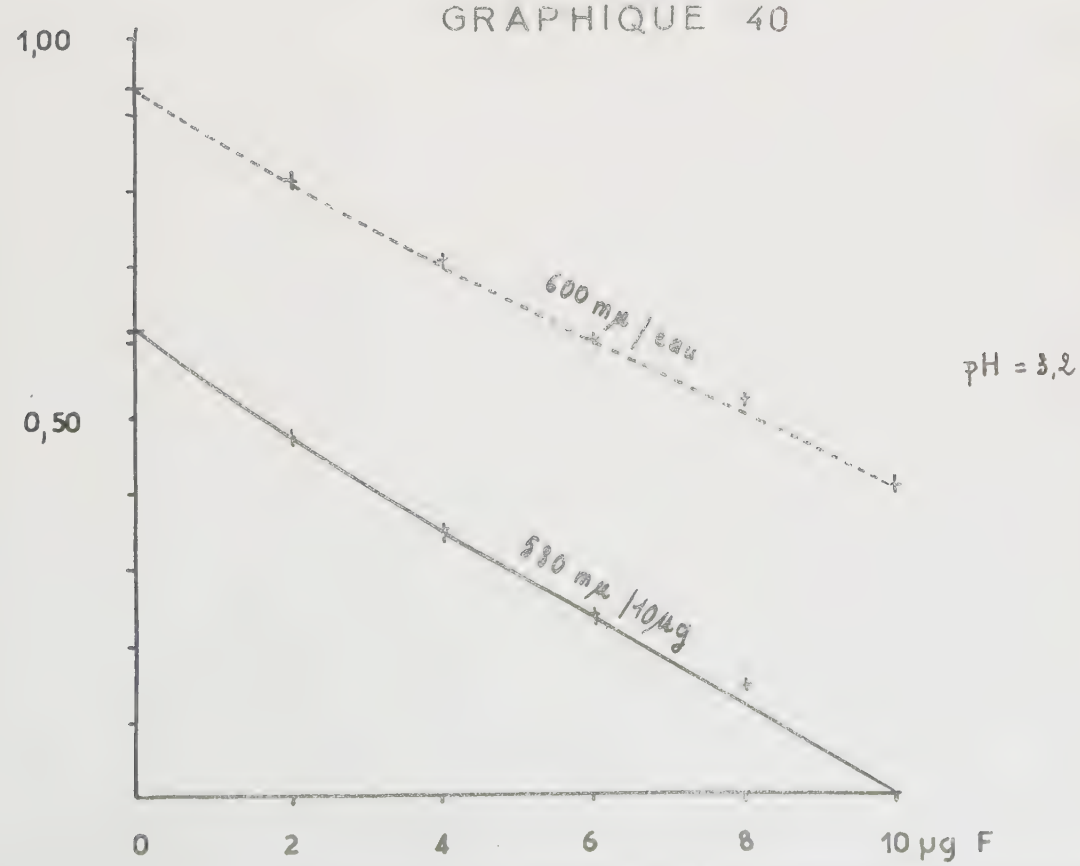
solution	1er essai (personnel)	2ème essai (personnel)	3ème essai (étranger)	Théorie
x	1,50 µ g	1,52	1,75	1,51
y	3,70 "	3,54	3,70	3,54
z	3,10 "	3,50	3,10	3,03

L'écart absolu observé entre le résultat expérimental et la théorie, a donc été dans les cas les plus défavorables :

GRAPHIQUE 39



GRAPHIQUE 40



Laques extemporanées (laque α - type C) - milieu HCl

0,2 µ g pour x 3

0,2 " pour y1 et y 3

0,5 " pour z 2

L'erreur relative pour les 9 résultats oscille entre 0,15 et 4,3 p. 100 à l'exception de deux d'entre eux pour lesquels elle atteint 15 p. 100 (l'une de ces exceptions concerne du reste la plus faible dose soit 1,5 µ g).

Les résultats obtenus sont donc très acceptables en considérant la faiblesse des doses mises en oeuvre, et il est toujours possible d'obtenir une meilleure précision en effectuant la moyenne de plusieurs dosages et, dans la limite du possible, en opérant sur des doses un peu plus élevées.

C - Extension de la gamme de 0 à 10 µ g de F^-

Afin de diminuer l'erreur relative obtenue, et pour permettre aussi plus de latitude lors des applications pratiques de cette étude, nous avons cherché à accroître l'étendue de la gamme colorée et à aboutir au dosage de quantités de F^- allant de 0 à 10 µ g, tout en gardant le même volume de prise d'essai de 5 ml et le même volume total de 10 ml.

Nous avons alors mélangé 5 ml d'une laque 2 fois plus concentrée amenant par conséquent 0,1 Th / 0,2 SP, à 5 ml de solution de F^- amenant respectivement 0,2, 4, 6, 8 et 10 µ g de F-. La lecture de l'expérience a été faite, non plus en cuves de 20 mm, mais en cuves de 10 mm.

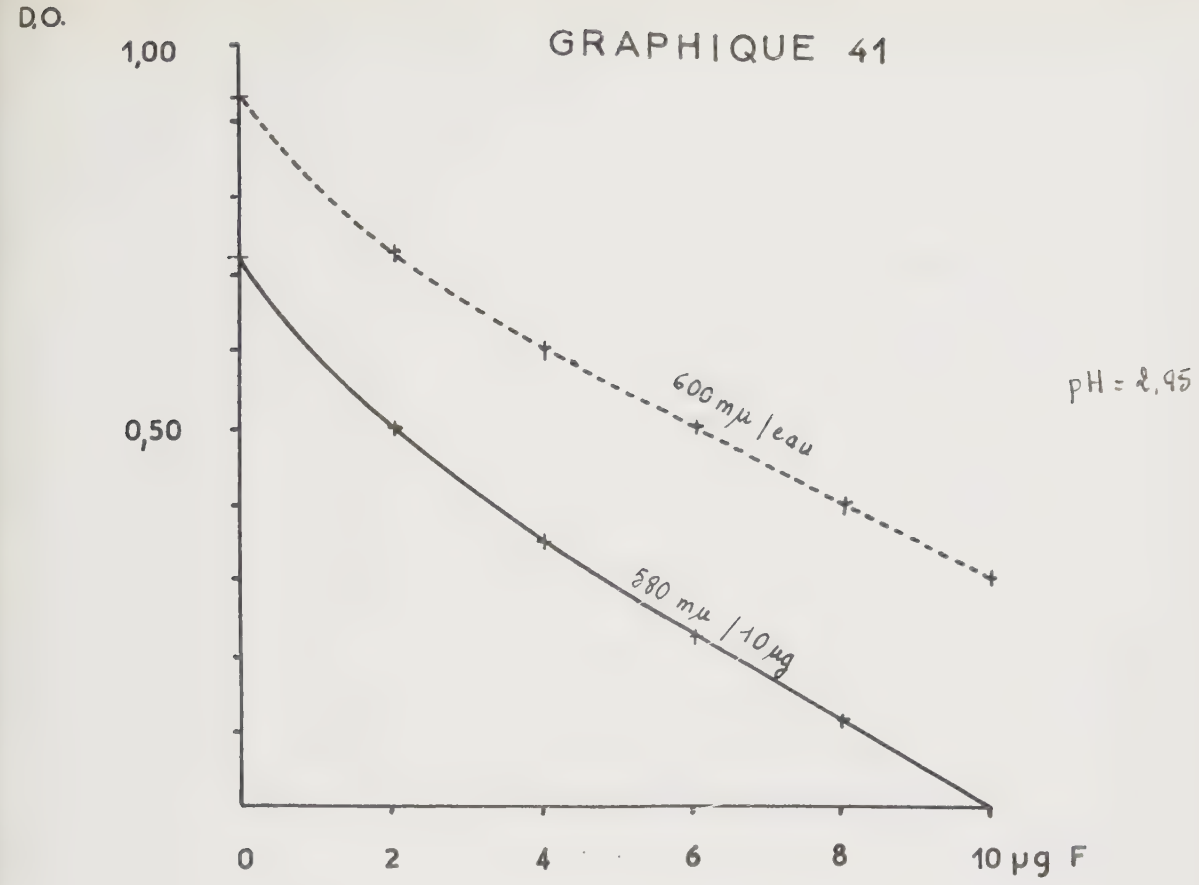
Le résultat a été tout aussi correct, comme le montre le graphique 40. Pour un pH final de 3,2, nous retrouvons ici, comme il fallait s'y attendre, le même écart de D.O. entre les deux extrêmes (ici 0 et 10 µ g) : 0,50 dans la lecture à 600 mµ en prenant l'eau comme référence, et 0,60 dans la lecture à 580 mµ en prenant le tube 10 µ g comme référence.

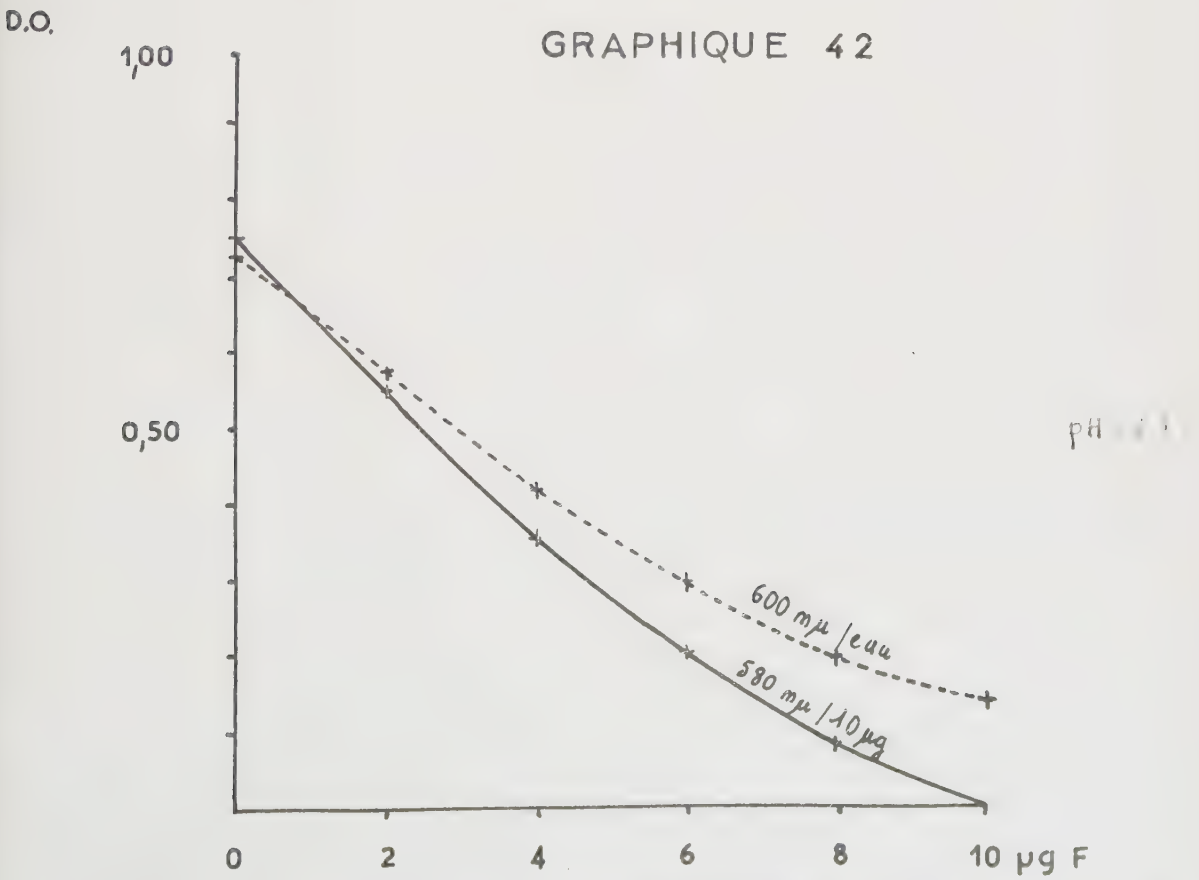
D - Etude succincte de la réaction à des pH plus bas

Comme nous l'avons fait remarquer p.111, les expériences décrites au paragraphe 3 aboutissaient à un pH final voisin de 3,0, c'est-à-dire légèrement plus bas que dans les autres expériences, et les courbes obtenues présentaient alors une pente un peu plus forte : l'écart de D.O. entre les deux tubes extrêmes oscillait entre 0,70 et 0,80 (contre 0,60 en moyenne dans les autres expériences) (voir graphiques 37 et 38).

Nous avons donc voulu explorer, par quelques sondages, la zone de pH < 3, afin de voir si ce fait se renouvelait et jusqu'à quel point l'abaissement du pH était favorable à la pente. Cette étude succincte a été faite sur des gammes allant de 0 à 10 µ g de F^-, et par conséquent selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe précédent.

4 courbes ont été réalisées respectivement aux pH suivants : 3,2 (graphique 40) - 2,95 (graphique 41) - 2,65 - 2,3 (graphique 42). Très régulières, elles ont donné comme écart de D.O. entre 0 et 10 µ g,





Laques extemporanées: milieu HCl - étude du pH

en lisant à 580 mμ avec le tube 10 μg comme référence, respectivement : 0,60 - 0,73 - 0,76 - 0,74.

Ces résultats confirment, qu'au moins jusqu'à pH 2,3, l'abaissement du pH en dessous de la zone optimale de formation de la laque est, contrairement à ce que l'on pourrait penser, légèrement plus favorable à la pente de la courbe, donc à la sensibilité de la réaction, sans du reste que cette amélioration continue à se manifester lorsque l'on continue d'abaisser le pH. Ce phénomène, un peu étonnant au premier abord, trouvera son explication lors de l'étude suivante par titrimétrie colorimétrique. Mais dès l'abord, nous pouvons retenir que, pour un dosage spectrophotométrique de l'ion F^- par la laque Th/SP, le pH n'a pas besoin d'être fixé de façon stricte, mais simplement fidèlement reproduit dans chaque tube. Il est avantageux en définitive de choisir un pH $\leqslant$ 3,0 (¥).

E - Conclusions

C'est donc finalement cette dernière technique, utilisant des laques préparées extemporanément et aboutissant à un pH final

---

(¥) - Ce choix est interdit avec le réactif salin de BANERJEE, de pH primitif 3,1 dont, de plus, l'excès provoque inévitablement une trop grande dissociation de la laque.

voisin de 3,0, que nous avons adoptée pour les applications pratiques de cette mise au point, présentées dans le 4ème chapitre de ce travail. Elle nous a donné toute satisfaction. La description complète de cette technique spectrophotométrique est redonnée, rapprochée de celle par titrimétrie colorimétrique, au 3ème chapitre (p.139).

2ème chapitre

ETUDE PAR TITRIMETRIE COLORIMETRIQUE

Il nous a paru intéressant, après l'étude spectrophotométrique qui nous a prouvé que la réaction F/Th/SP pouvait se prêter à un dosage du Fluor, d'essayer alors la méthode instrumentale qui dérive directement du simple dosage volumétrique de BANERJEE déjà mentionné (14), soit : la titrimétrie colorimétrique . Là, comme dans la simple volumétrie, le SP servira seulement d'indicateur de fin de réaction en détectant le premier excès de Th par formation de laque. Les conditions sont donc très différentes de celles de l'étude précédente.

La titrimétrie colorimétrique demande évidemment, en principe, un équipement particulier, mais celui-ci peut être finalement très réduit.

Cette étude par titrimétrie colorimétrique est susceptible d'apporter, comme nous le verrons, des éléments nouveaux à la connaissance de l'action de l'ion F^- sur la laque Th/SP. Comme l'étude spectrophotométrique précédente, et pour les mêmes raisons, nous avons fait quelques expériences en présence du réactif salin de BANERJEE (R.3), et, pour les mêmes raisons encore, nous avons très rapidement abandonné ce milieu pour étudier plus à fond le milieu exclusivement chlo-

rhydrique nettement plus favorable (*)

1 - Essais préliminaires

Ceux-ci ont été effectués avec des moyens de fortune. Les résultats obtenus montrent que ceux-ci, à la rigueur, peuvent être retenus, avec l'appareillage décrit ci-dessous.

Matériel

- Spectrophotomètre Jean et Constant, dont on a simplement retiré le porte-cuve.

- un petit agitateur magnétique (soutenu par un support en carton) d'environ 4,5 cm de diamètre, et un barreau de 1,8 cm de longueur.

- un tube cylindrique à fond plat de 2 cm environ de diamètre (le modèle utilisé est celui qui sert à l'essai Codex du glycérophosphate de calcium) ou même simplement un tube genre Nessler à fond rond, de diamètre suffisant pour que l'on puisse y introduire un petit barreau d'agi-

---

(*) Après avoir achevé cette étude, nous avons alors découvert un travail, qui nous avait échappé, sur le dosage du Fluor dans les roches par R.P. HOLLINGWORTH (37). Cet auteur dose le Fluor dans différents minerais, après divers traitements qui se terminent par une distillation à l'état d'acide hydrofluosilicique. Le dosage est alors effectué en milieu tamponné (tampon monochloracétique) sur des prises d'essai contenant de 50 à 100 µ g de Fluor, par titrimétrie colorimétrique à l'aide du Th en présence de SP, dans des conditions assez différentes de celles auxquelles nous avons abouti. Nous aurions aimé pouvoir discuter de ces conditions, et nous avons cherché à obtenir des détails supplémentaires concernant le mode opératoire exact suivi par cet auteur et la justification de ses conditions opératoires. Nos efforts pour prendre contact avec l'auteur n'ont pas été couronnés de succès, et nous n'avons jamais retrouvé par la suite d'autres publications de lui. Il ne semble pas du reste que le dosage par titrimétrie colorimétrique du Fluor ait fait l'objet de sa part de recherches plus approfondies, mais qu'il a été un simple instrument de travail très suffisant pour l'exploration des roches qu'il avait entreprise.

tation. Le tube est soutenu par une pince fixée à un support indépendant.

- une microburette de 2 ml au 1/100° de ml fixée à un support.

Réactifs

Les réactifs sont exactement les mêmes que pour l'étude spectrophotométrique et nous renvoyons aux pages 21 et 92.

Réalisation

Dans le tube à expériences, introduire :

0,25 ml SP 0,004 M (R. 2b)

0,05 ml HCl au centième en volume (soit environ 0,135 N) (R.4)

la prise d'essai de F^-

de l'eau distillée qsp environ 10 ml.

Ajouter le barreau d'agitation et fixer fermement le tube devant la fente du faisceau lumineux de l'appareil de façon correcte (par suite de la courbure du récipient de dosage, il est nécessaire de tâtonner pour obtenir l'absorption la plus grande possible donc la plus avantageuse). L'épaisseur traversée par ce dernier est alors d'environ 18 à 20 mm.

Régler le zéro de l'appareil, après mise en route de l'agitation, à la longueur d'onde de 580 mμ (qui est la $\lambda\, m^{(\pm)}$ de la laque lorsqu'on prend le SP comme solution de référence).

Titrer par la solution de Th en notant après chaque affusion les valeurs de la D.O. obtenue.

Tracer la courbe d'évolution de la D.O. en fonction du volume de Th ajouté, en déduire le point d'équivalence.

(±) Rappelons que nous désignons par ce symbole la longueur d'onde du maximum d'absorption.

Résultats

1 - Expériences en milieu chlorhydrique

Essai sur 50 µ g de F^-

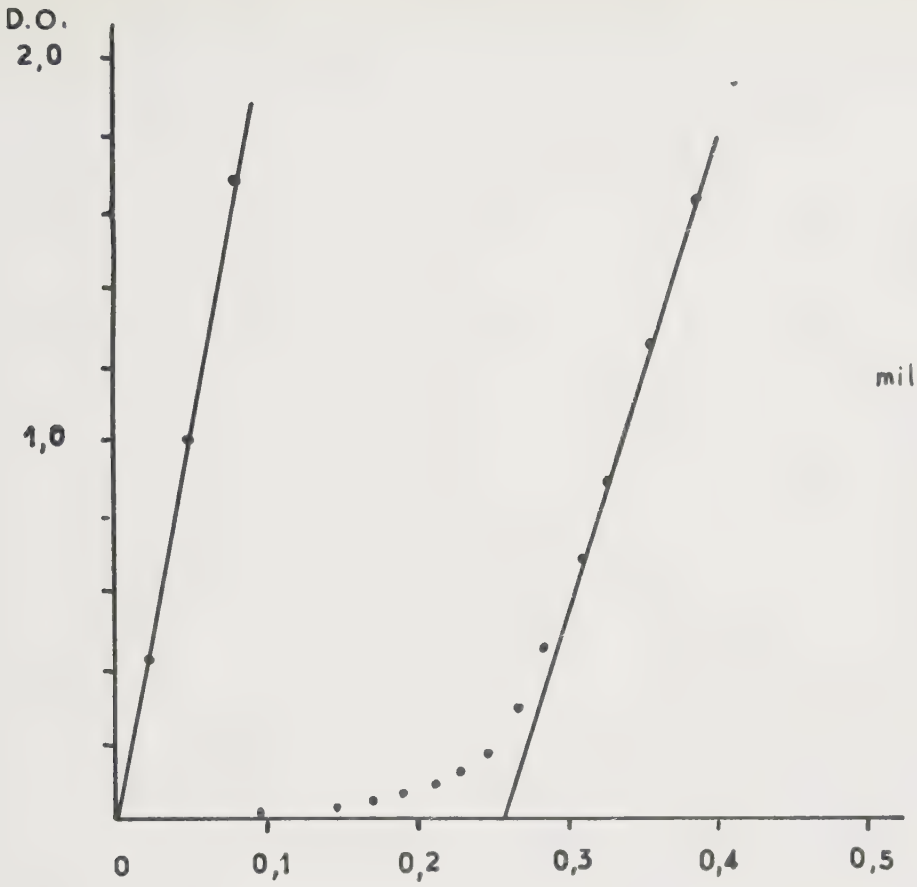
titrés par une solution 0,004 M de Th (R. 1)

Du graphique obtenu (gr.43) on peut tirer plusieurs déductions :

- a) La lecture du point d'équivalence est facile ; ce dernier est donné par le point de rencontre des deux tangentes : l'une obligatoirement horizontale, l'autre indiquée très nettement par la montée en ligne droite bien alignée (loi de Beer-Lambert suivie par la laque Th/SP) lors de l'addition régulière de Th après que tout F^- ait été utilisé.

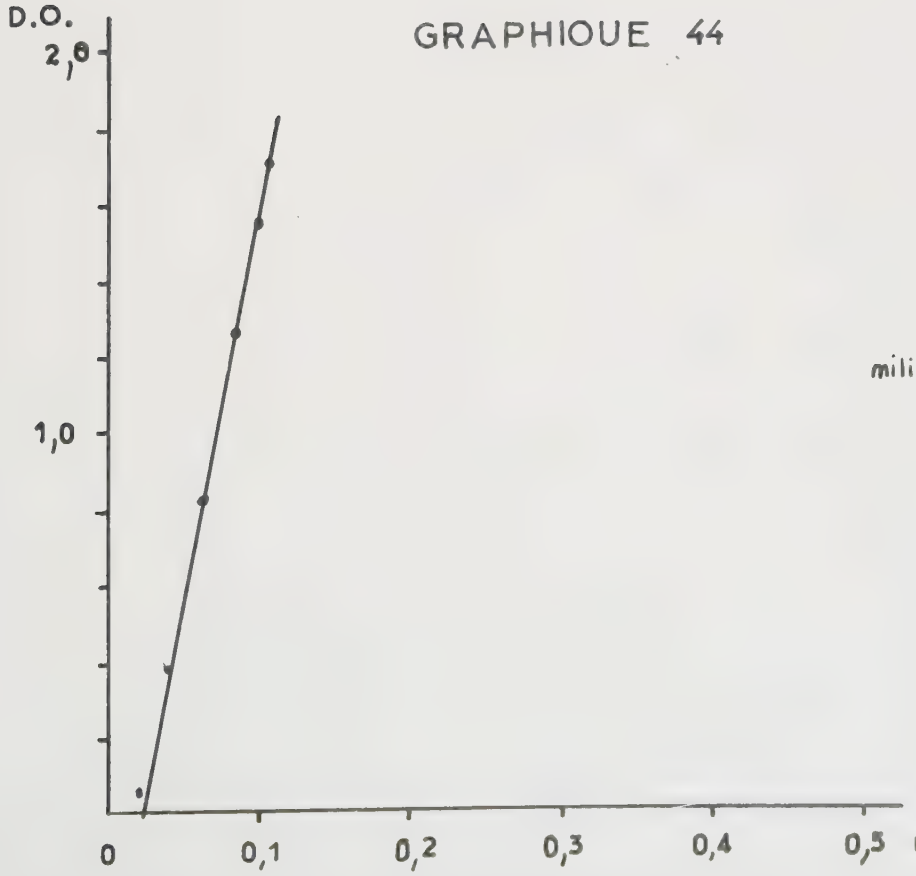
- b) Le dosage "visuel" sans témoin de virage reste malgré tout sujet à hésitation. On observe en effet une "courbe" très arrondie, à la place de l'angle déterminé par les deux tangentes, le sommet de l'angle indiquant le point d'équivalence. On se rend compte ainsi, que d'une part la laque Th/SP commence à se former bien avant le point d'équivalence, donc bien avant que tout F^- ne soit combiné, et que d'autre part, en contre-partie, des ions F^- restent encore disponibles, un peu après le point d'équivalence théorique. Vis-à-vis du Th, le SP et le F restent donc en concurrence. C'est ce même fait qui est traduit, dans l'étude spectrophotométrique, par les résultats obtenus sans excès de SP par rapport au Th (Th/SP $\geq$ 1) dans nos essais préliminaires. Et c'est encore le même phénomène qui provoque dans la méthode volumétrique de BANERJEE l'étalement du virage visuel. (Il est donc tout à fait compréhensible que le virage visuel ne soit pas "franc").

GRAPHIQUE 43



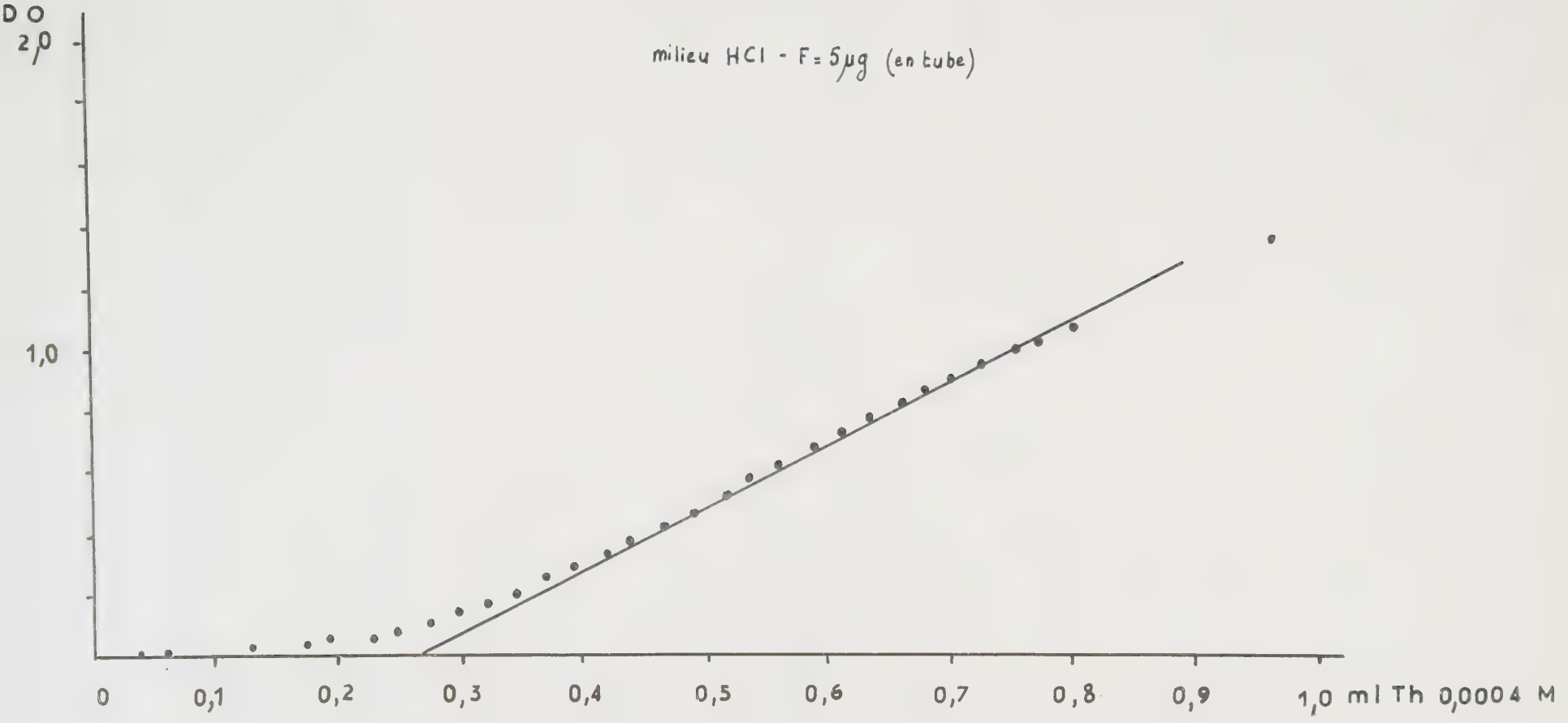
milieu HCl - F = 50 µg
(en tube)

GRAPHIOUE 44



milieu HCl - F = 5 µg
(en tube)

GRAPHIQUE 45



- c) L'essai à blanc obtenu dans ces conditions opératoires donne une droite passant par l'origine. Il n'y a donc aucune déduction à faire pour obtenir le point d'équivalence.

- d) Dans nos conditions opératoires, 50 µ g de F ont consommé 0,26 ml de Th 0,004 M. Donc 1 ml de la solution de Th 0,004 M correspond à 192 µ g de F^-. Si l'on admettait la formation stoechiométrique de ThF_4, 1 ml de cette même solution de Th devrait correspondre à 304 µ g de F. Il est donc évident que, du moins dans nos conditions expérimentales, le rapport Th/4 F ne se retrouve pas, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre.

En conclusion, il ressort de ce premier essai, malgré ses conditions un peu rudimentaires, que le dosage titricolorimétrique paraît être une technique correcte pour doser 50 µ g de F^- dans des conditions expérimentales déterminées, après, bien entendu, étalonnage préalable de la solution titrante de Th.

Essais sur 5 µ g de F^-

A titre indicatif, deux expériences supplémentaires ont été effectuées sur une prise d'essai de 5 µ g de F^- dans les mêmes conditions opératoires :

- l'une (graphique 44) avec la même solution titrante de Th 0,004 M. Le point d'équivalence, voisin de 0,023, est alors trop faible pour que l'on puisse avoir une précision suffisante.

- l'autre (graphique 45) avec une solution de Th 10 fois plus diluée, soit 0,0004 M. Dans ces conditions, le point d'équivalence

retrouve un ordre de grandeur plus normal (environ 0,26 ml) mais l'imprécision résulte cette fois de la trop forte inclinaison de la tangente sur l'axe des abcisses.

Une solution intermédiaire : l'emploi d'une solution 0,001 M de Th, devrait donner des résultats corrects pour cette dose. C'est donc elle qui sera utilisée lors de nos essais systématiques.

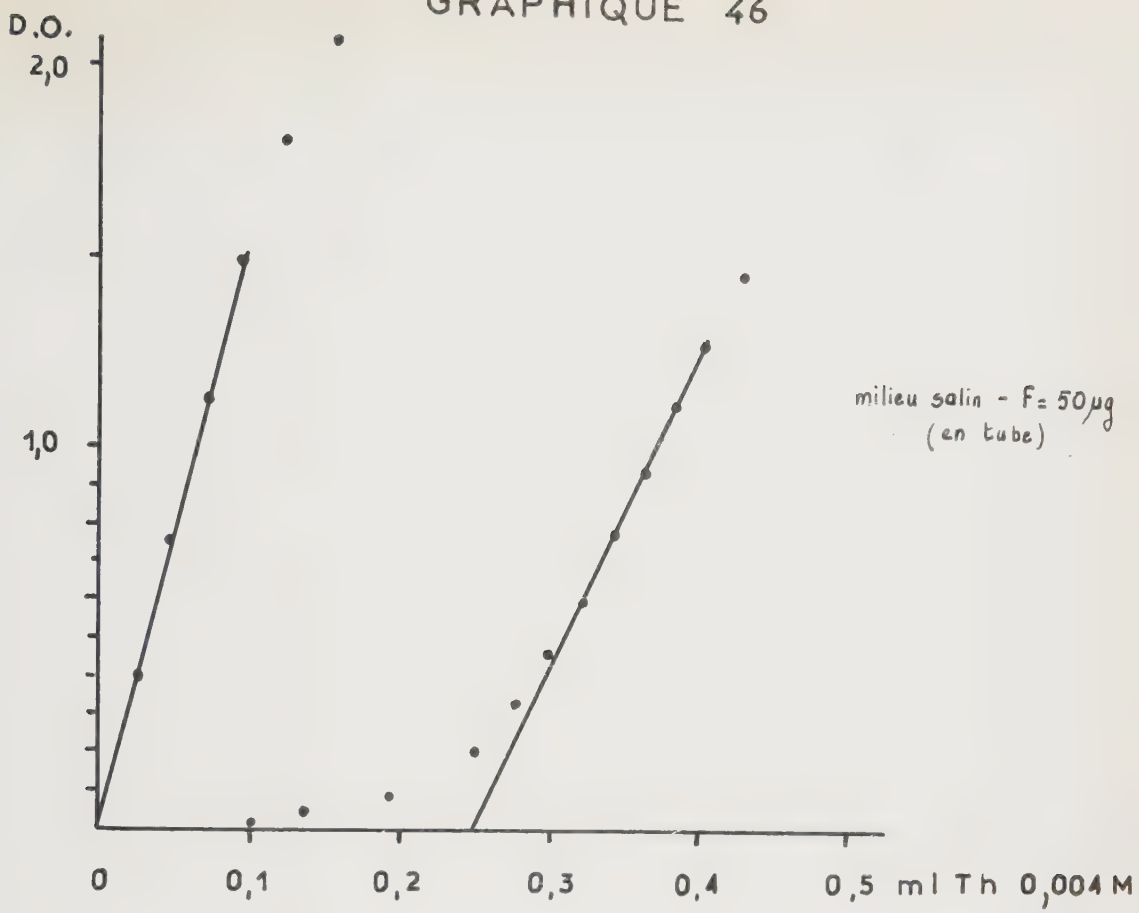
2 - Expériences en milieu salin

Avant de passer à des essais systématiques en milieu chlorhydrique, nous avons tenu à faire deux expériences en milieu "salin", c'est-à-dire en présence de tampon BANERJEE (R.3), sur une dose de F^- de 50 µ g, dans les mêmes conditions opératoires.

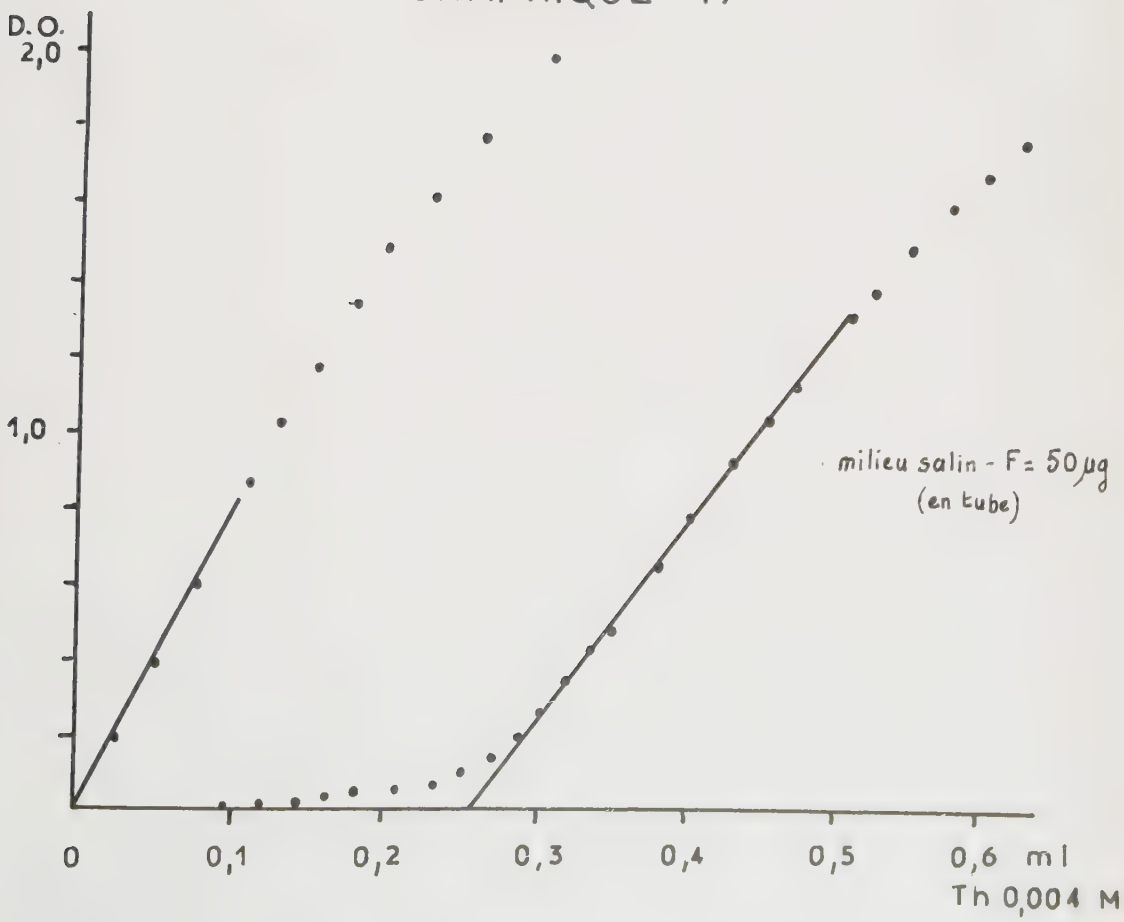
Une première expérience avec 0,4 ml de réactif salin (R.3) (graphique 46) a fait apparaître une tangente plus inclinée sur l'axe des abcisses que dans l'expérience correspondante du milieu chlorhydrique. Cette inclinaison s'explique très facilement par les données apportées par la première partie de notre travail : la laque formée en milieu salin est plus dissociée qu'en milieu exclusivement chlorhydrique (Point d'équivalence : environ 0,25 ml).

Une deuxième expérience faite en présence de 1 ml de réactif salin a fait apparaître le même phénomène, plus accentué, ce qui est tout à fait normal (graphique 47). Comme nous nous y attendions, la précision de la détermination du point d'équivalence est donc diminuée. C'est pourquoi nous avons dorénavant éliminé définitivement le milieu salin.

GRAPHIQUE 46



GRAPHIQUE 47



II - Essais systématiques

(uniquement en milieu chlorhydrique)

Ceux-ci ont été réalisés avec un équipement plus approprié, qui nous a obligée à réviser légèrement les conditions opératoires de nos premiers essais.

Matériel

- Spectrophotomètre Jean et Constant, dont on a retiré le porte-cuve. Le couvercle du compartiment a été perforé de façon à permettre la fermeture de ce compartiment laissant une ouverture suffisante pour le dosage titrimétrique. Ce mode de fermeture, bien que non hermétique, s'est révélé, dans les conditions où nous opérons, non seulement très suffisant pour éliminer la lumière parasite, mais dans la pratique comme une précaution inutile.

- Le petit agitateur magnétique, qui nous a servi dans nos premières expériences, d'un diamètre de 4,5 cm et d'une hauteur de 4,5 cm, soutenu par un simple support en carton, et qui nous a été fourni par la maison Verre et Technique (en 1963, son prix était de 91 F.)

- Un petit barreau d'agitation de 1,8 cm environ

- Une cuve carrée à faces parallèles d'une épaisseur de 36 mm environ que nous avons jaugée approximativement à 40 ml. Cette cuve nous a été fournie par la maison Jouan (d'un prix de 162 F. en 1963). Elle fait partie en principe d'un équipement complet pour titrimétrie colorimétrique, destiné au Spectral Junior Jouan, équipement que nous n'avons

pas adopté, (bien que nous disposions de cet appareil), car outre son prix élevé (il comporte bien sûr un agitateur magnétique incorporé, et permet un hermétisme complet du compartiment de dosage), il est adaptable à un appareil dont les qualités pratiques ne sont pas discutables mais dont les qualités de stabilité du zéro ne nous ont pas paru suffisantes pour les recherches que nous poursuivons.

- Une microburette de 2 ml au 1/100° de ml. Une simple burette de bonne précision courante suffit largement. Personnellement, afin de pas risquer de laisser passer certains détails de courbe, nous avons, pour nos expériences, utilisé une burette courante, à laquelle nous avons fait souder une pointe de Malmy ce qui nous a permis d'obtenir des gouttes très fines, et dont le réglage était facilité par un robinet à pointeau.

Réactifs

- solution de SP 0,004 M (R. 2b)
- solution de Th 0,001 M (R.8)
- HCl au centième (environ 0,135 N) (R.4)
- solution de NaF

Pour les détails de ces solutions, nous renvoyons aux p. 21 92 .

Réalisation

Dans la cuve carrée, introduire :

le SP 0,004 M

HCl au centième

la prise d'essai de F⁻

eau distillée qsp un volume voisin de 40 ml.

Ajouter le barreau d'agitation. Poser la cuve dans le compartiment à cuve, sur l'agitateur magnétique, et l'immobiliser à l'aide d'un simple bouchon de caoutchouc (n° 10), en face de la fente lumineuse et sous l'orifice du couvercle.

Fermer le couvercle du compartiment, ajuster la burette au-dessus de l'orifice destiné au dosage, mettre en route l'agitation et régler le zéro de l'appareil sur la longueur d'onde de 580 mμ .

Titrer par la solution de Th 0,001 M en notant après chaque affusion la valeur de la D.O. obtenue. Dans la pratique, il est relativement facile de régler le débit de la burette de façon à pouvoir lire la D.O. entre chaque goutte sans interrompre l'écoulement.

Tracer sur papier millimétré la courbe d'évolution de la D.O. en fonction du volume de Th ajouté ; en déduire le point d'équivalence par le tracé à la règle des deux tangentes à la courbe.

Résultats

1/ - Etalonnage de la solution de Th

Afin de vérifier la proportionnalité de la réaction F/Th, nous avons commencé par procéder à un étalonnage de la solution de Th 0,001 M

Celui-ci a été réalisé à un pH voisin de 3,3 par addition, à 1 ml de SP 0,004 M et 0,2 ml de HCl au centième, de quantités croissantes de F^- allant de 0 à 20 μ g.

A titre d'exemple des courbes obtenues au cours de cet étalonnage, nous donnons une des courbes de titrage obtenues à partir de 5 µ g de F^- (graphique 48).

Les points d'équivalence obtenus dans cette série d'expériences faites avec des quantités croissantes de F^- ont été groupés dans le tableau suivant : tableau IX, traduit par la courbe d'étalonnage 49.

Cette courbe est assez régulière, en particulier pour les plus faibles doses. Elle ne passe pas par l'origine (autrement dit, dans les conditions de dilution où nous opérons, même en absence de F^-, il n'y a pas immédiatement formation de laque par addition de Th.)

5 µ g de F^- consomment 0,10 ml de Th 0,001 M. Donc 1 ml de cette solution correspond à 50 µ g de F (soit : 1 ml de Th 0,004 M correspond à 200 µ g de F^-, résultat tout à fait comparable à celui de nos essais préliminaires).

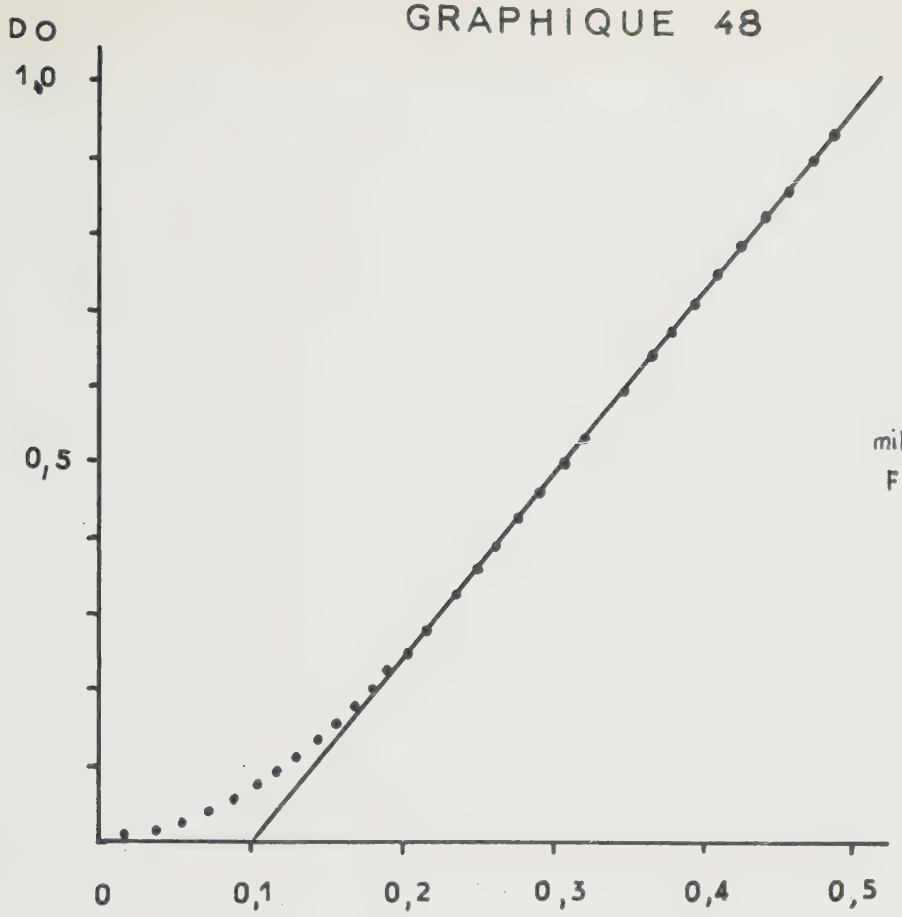
Nous avons procédé alors au dosage d'une solution inconnue, selon le même mode opératoire. Celui-ci nous a donné un résultat de 7,3 µ g pour une théorie de 7 µ g. Le résultat est donc satisfaisant.

2/ - Etude du pH

Nous avons cherché à savoir dans quelles limites de pH le dosage titrimétrique de F^- par le Th en présence de SP était possible.

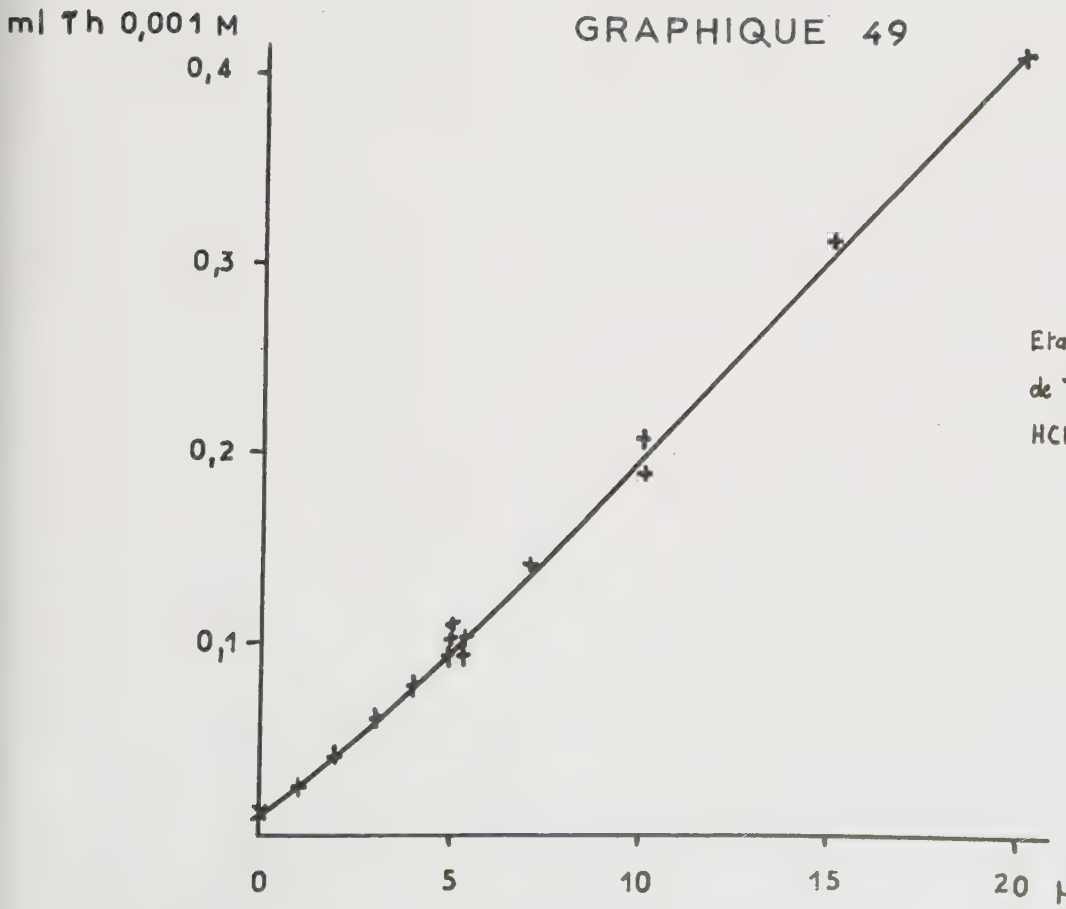
L'étude a été menée sur une dose toujours identique de F^- :

GRAPHIQUE 48



milieu HCl , pH 3.3
F = 5µg (cuve carrée)

GRAPHIQUE 49



Etalonnage de la solution de Th 0,001 M - milieu HCl , pH 3.3 (cuve carrée)

Tableau IX

Etalonnage de la solution de Th 0,001 M (Milieu HCl - pH 3,3)

µ g F	ml Th 0,001 M
0	0,01
1	0,025
2	0,045
3	0,062
4	0,081
5	0,10 0,095 0,095 0,10 0,11
10	0;205 0,19
15	(0,27) 0,315
20	0,415

5 µ g, en faisant croître progressivement à chaque expérience, la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée.

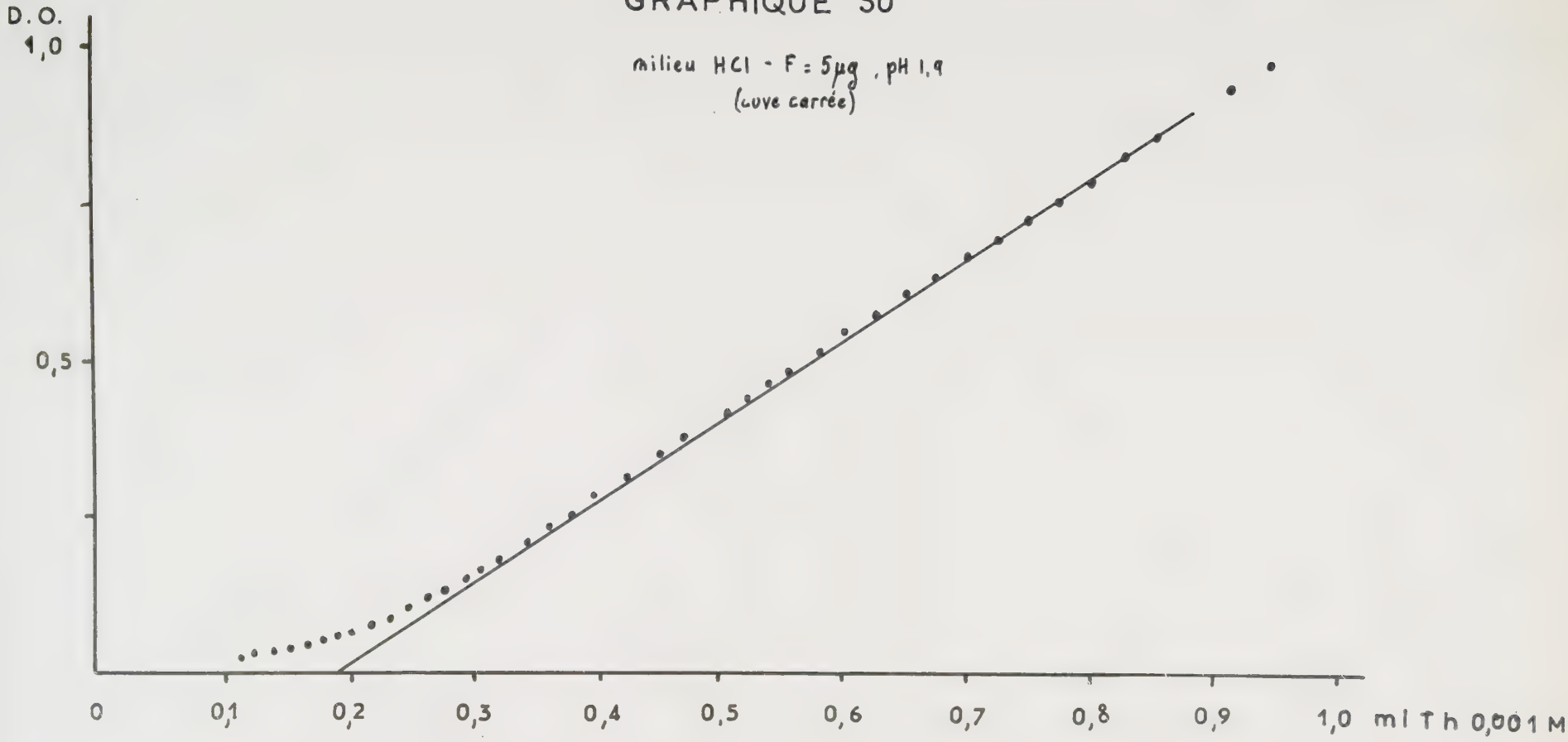
Sans addition aucune de HCl, nous avons obtenu, à pH 5 environ le graphique 51. Ici, la tangente est évidemment plus inclinée que dans nos expériences d'étalonnage précédentes (dissociation plus grande de la laque en dehors de la zone de pH de formation optimale) mais elle passe par le point 0,01 ml, comme dans l'essai à blanc, sans F^-, de la courbe d'étalonnage. Ce fait montre qu'à ce pH aucun composé fluoré du Th ne se forme.

A un pH au contraire beaucoup plus bas, pH 1,9 (graphique 50) nous retrouvons encore une forte inclinaison de la tangente (pour la même raison), mais ici avec un point d'équivalence situé vers 0,18 ml, donc nettement plus élevé que dans nos conditions primitives de dosage.

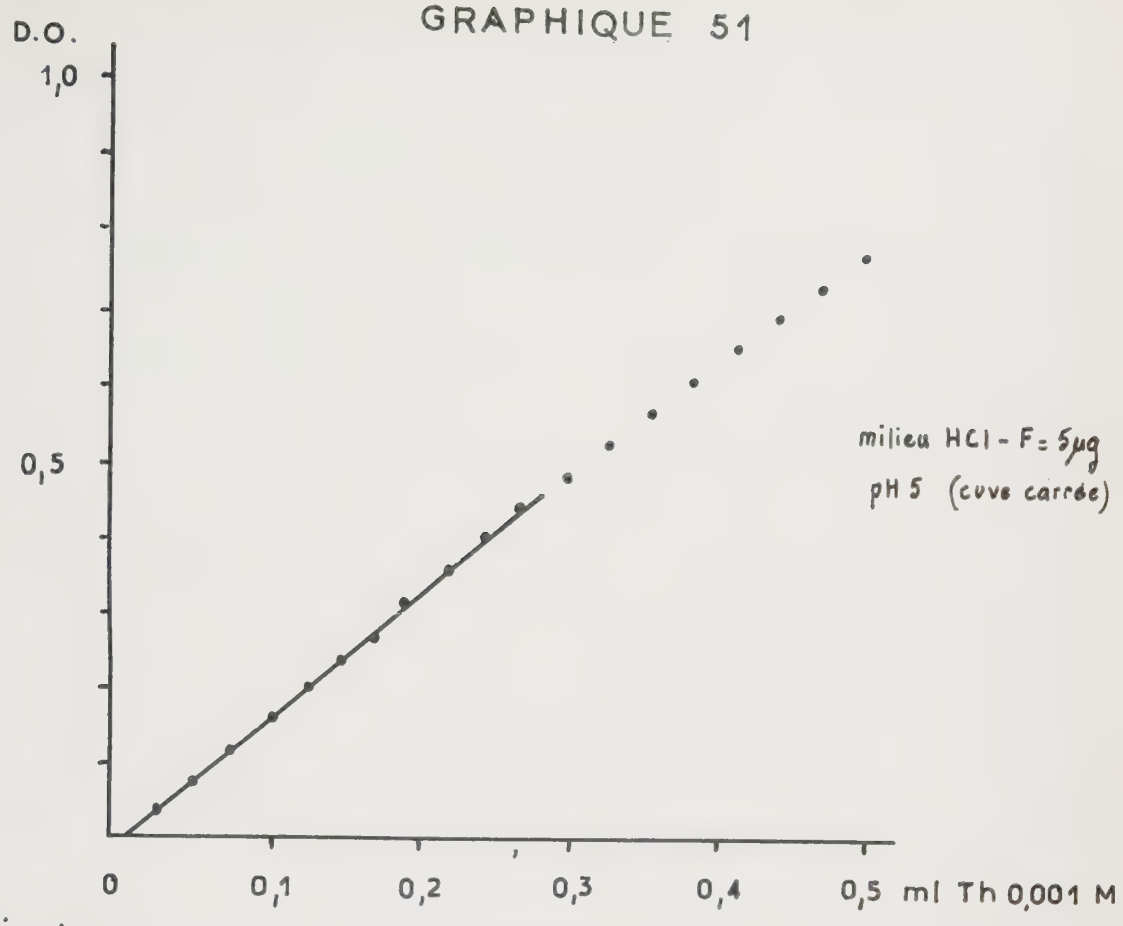
Les points d'équivalence obtenus à des pH intermédiaires sont groupés dans le tableau suivant (tableau X), traduit par le graphique 52. La courbe montre que, en présence de SP, le point d'équivalence s'abaisse au fur et à mesure que le pH augmente.

Cette variation du rapport F/Th en fonction du pH a déjà été constatée par GUNTZ et ARENE (35) et c'est ce phénomène, lié au fait que la réaction conduit à la libération de H^+ (WADHWANI (54)), qui oblige à opérer en milieu tamponné, dès que les doses de F^- qui interviennent sont suffisamment élevées (> 70 µ g). Mais pour des doses inférieures, la libération d'acidité est négligeable et l'on peut alors opérer en milieu exclusivement chlorhydrique.

GRAPHIQUE 50



GRAPHIQUE 51



GRAPHIQUE 52

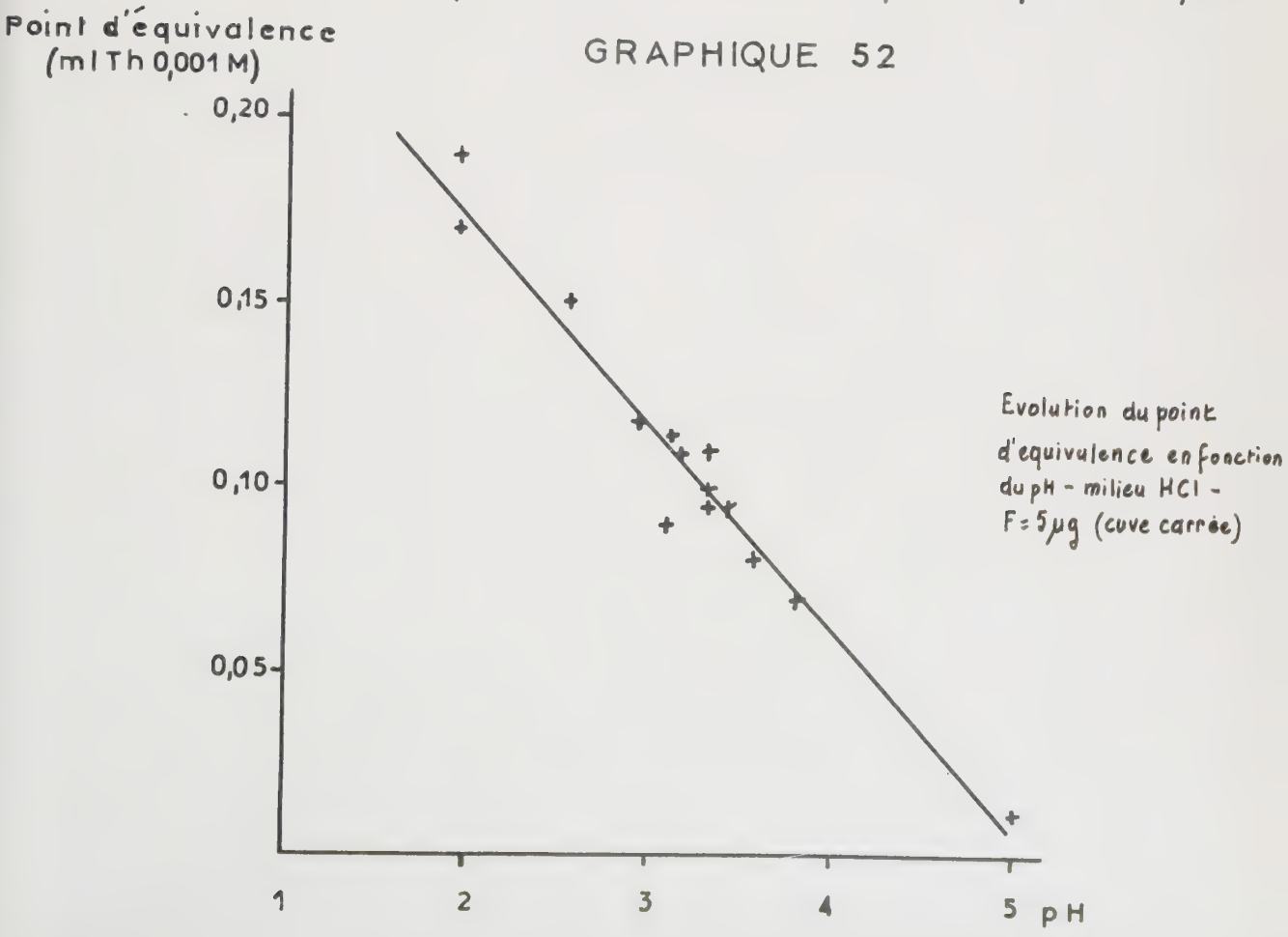


Tableau X

Variation du point d'équivalence en fonction du pH

(Milieu chlorhydrique - SP : 1 ml solution 0,004 M - F : 5 µ g)

pH	ml Th 0,001 M
1,9	0,17 à 0,19
2,55	0,15
2,85	0,122
(3,05)	(0,085)
3,07	0,115
3,12	0,11
3,30	0,10
3,32	0,11
3,4	0,095
3,55	0,08
3,8	0,07
5	0,01

Le graphique 52 montre que la courbe ne présente aucun palier ce qui ferait penser qu'il se forme un mélange de composés fluorés différents, mélange dont l'équilibre varierait progressivement avec le pH (le pH qui correspondrait à la formation de ThF_4 est pH 3,9 environ). MARTIN (43) constate, lui aussi, qua la réaction F-Th n'est pas stoechiométrique.

Cette forte élévation du point d'équivalence par abaissement du pH vient expliquer les résultats que nous avons obtenus (voir p.117 dans notre étude spectrophotométrique précédente et qui paraissaient alors illogiques : les courbes spectrophotométriques obtenues à des pH légèrement plus bas que la zone optimale de formation de laque, présentent une pente un peu plus favorable que dans la zone optimale elle-même (le phénomène "dissociation" de la laque cède le pas au phénomène d'élévation du point d'équivalence par abaissement du pH).

Dans les conditions opératoires de la titrimétrie colorimétrique, nous avons pu constater par les courbes obtenues à divers pH qu'en pratique l'intérêt de l'augmentation du point d'équivalence par abaissement du pH se trouvait annulé par la diminution de la précision apportée par la plus forte inclinaison de la tangente. Nous avons donc conservé à l'avenir le pH primitivement choisi pour notre courbe d'étalonnage. Et nous concluons seulement que, pour réaliser un dosage titrimétrique de F^-, les conditions de pH doivent être, comme pour un dosage spectrophotométrique, non pas exactement fixées à un pH déterminé mais strictement reproduites entre les dosages et la courbe d'étalonnage.

3/ - Etude de la dose de SP

Toujours dans le but de rechercher les conditions opératoires les plus favorables, et un peu étonnée par la faiblesse de la dose de SP utilisée par HOLLINGWORTH (20 fois plus faible qua la nôtre) (37), nous avons voulu faire quelques expériences avec des doses variées de SP. Ces expériences ont toutes été effectuées en milieu exclusivement chlorhydrique et sur 5 µg de F^- comme les précédentes, et à un pH fixe de 3,3 environ.

Les résultats obtenus, groupés dans le tableau suivant (tableau XI), sont très nets : le point d'équivalence diminue lorsque la dose de SP augmente. Autrement dit, en présence de beaucoup de SP, le F consomme moins de Th, comme si le SP entrait en concurrence avec le F pour retenir le Th. Le phénomène évoque ce que nous avons signalé à propos de l'angle arrondi de la courbe titrimétrique et de l'étalement du virage (voir p.122) (Les constantes de stabilité Th/SP et Th/F ne sont peut-être pas très éloignées).

Ces résultats sont traduits par le graphique 53 qui montre que, contrairement peut-être à ce que l'on aurait pu penser, la dose de SP n'est pas indifférente et doit être, elle aussi, mesurée avec une certaine précision (*)

(*) GUNTZ et ARENE (35) constatent, eux aussi, que "si à un pH déterminé parait exister un rapport F - Th donné, cette proportionnalité n'est valable que dans des limites assez étroites de concentration des réactifs".

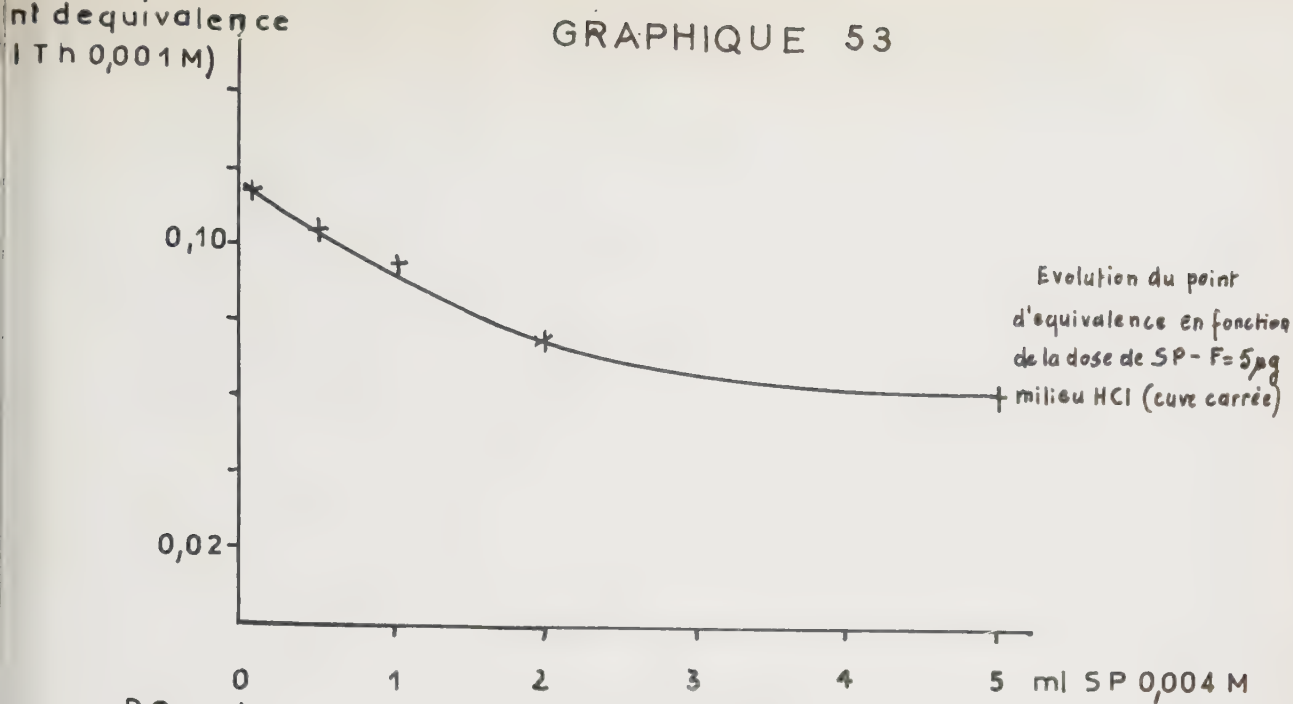
Tableau XI

Variation du point d'équivalence en fonction de la dose de SP

(Milieu chlorhydrique - 5 µ g de F)

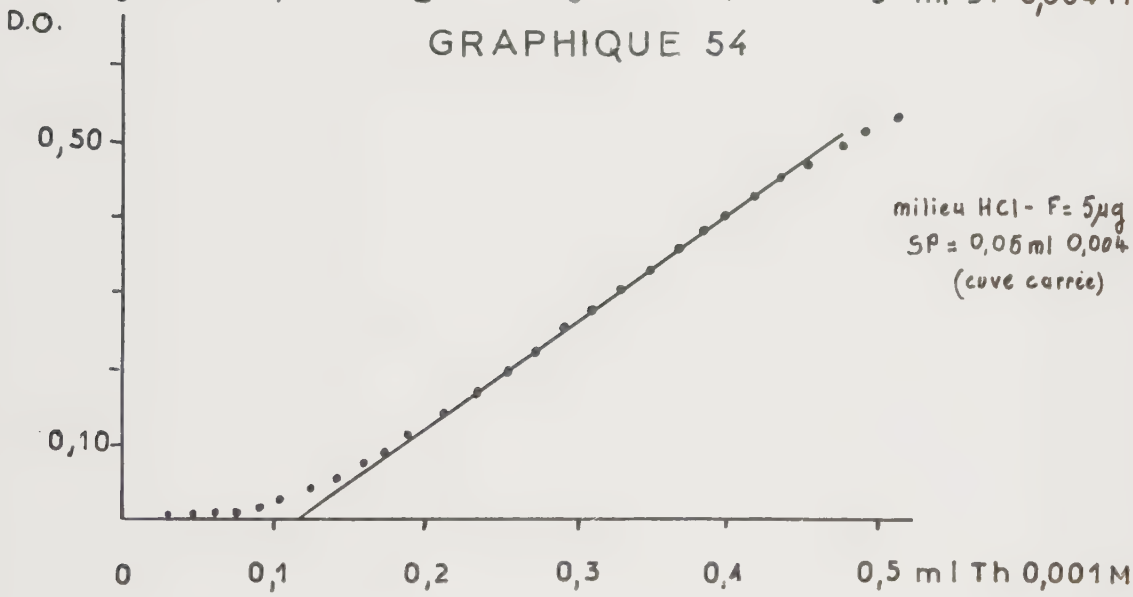
ml SP 0,004 M	ml Th 0,001 M
0,05	0,115
0,5	0,105
1	0,095
2	0,075
5	0,06

GRAPHIQUE 53



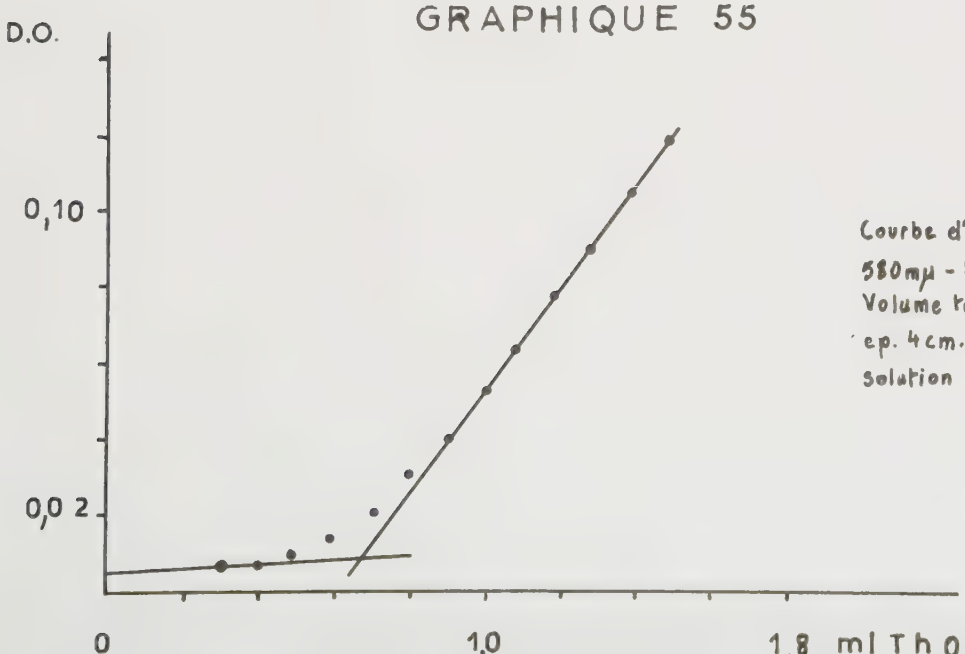
Evolution du point d'équivalence en fonction de la dose de SP - F = 5 µg milieu HCl (cuve carrée)

GRAPHIQUE 54



milieu HCl - F = 5 µg
SP = 0,05 ml 0,004 M
(cuve carrée)

GRAPHIQUE 55



Courbe d'Hollingworth
580 mµ - F = 33 µg -
Volume total = 4,5 ml
ep. 4 cm. - SP = 0,5 ml
solution à 0,02 p. 100

Nous présentons la courbe de titrage obtenue avec la dose de SP adoptée par HOLLINGWORTH (37) (graphique 54) et comparativement la courbe publiée par celui-ci (graphique 55).

3ème chapitre

TECHNIQUES PROPOSEES POUR LE DOSAGE DE L'ION F DANS DES SOLUTIONS PURES DE FLUORURE DE SODIUM ET LEUR JUSTIFICATION

Les résultats acquis par les deux études précédentes nous amènent à proposer deux techniques de dosage de l'ion F^-. Après leur description (p. 138), nous justifions les raisons de notre choix (p. 143) puis nous discutons l'utilisation respective de chacune de ces techniques (p. 151).

I - Modes opératoires proposés

A partir des mêmes réactifs, nous proposons deux techniques ayant chacune leurs propres avantages et inconvénients.

-- 1/ Réactifs (¥)

Solution de SP 0,004 M

2,282 g SP par litre (R. 2b)

conservation excellente

Solution de Th

a) pour le dosage spectrophotométrique : Th 0,004 M (R.1)

2,353 g Th $(NO_3)_4$, 6 H_2O par litre

conservation excellente

b) pour le dosage titricolorimétrique : Th 0,001 M (R.8)

préparée par dilution au quart de la solution précédente.

Acide chlorhydrique au centième en volume (R.4)

préparé par dilution au centième de l'acide chlorhydrique officinal (d = 1,18) - titre approximatif : 0,135 N environ.

Solutions étalons de NaF

a) solution-mère à 1 mg F^- par litre

2,212 g NaF R.P. par litre.

-(¥) - Pour les détails concernant les réactifs et les produits purs, nous renvoyons aux p. 21 et 92.

b) Solutions à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 et 10 µ g pour 5 ml

préparées par dilution de la solution-mère.

conservation excellente (à stocker en flacons-plastique)

-- 2/ - Technique de dosage spectrophotométrique

Ce dosage s'effectue à l'aide d'une laque chlorhydrique Th/SP extemporanée.

1 - Etablissement de la courbe d'étalonnage

- Préparation de la laque

	laque a	laque b
SP 0,004 M (R.2b)	2 ml	4 ml
Th 0,004 M (R.1)	1 ml	2 ml
HCl au 1/100° (R.4)	0,2 ml	0,2 ml
eau distillée Q.S.P.	100 ml	100 ml

- gamme colorée

Selon la concentration éventuelle en F^-, préparer l'une des 3 gammes ci-dessous :

. a) gamme de 0 à 5 µ g de F (volume total : 10 ml)

Dans une série de 6 tubes de Nessler (20cm/2,2 cm environ) particulièrement favorable à un mélange rapide, mesurer exactement :

5 ml de laque a

5 ml de solutions de NaF de concentrations croissantes (contenant de 0 à 5 µ g de F^-/5ml). Agiter chaque tube au fur et à mesure de sa préparation. Lire en cuve de 20 mm à 580 mµ en prenant comme référence

le tube 5 µ g, ou à 600 m µ en prenant l'eau distillée comme milieu de référence. N.B.: Attente inutile.

. b) gamme de 0 à 10 µ g (volume total : 10 ml)

Dans la série de 6 tubes, mesurer exactement :

5 ml de laque b

5 ml de solutions de NaF de concentrations croissantes (contenant de 0 à 10 µ g de F^- pour 5 ml.) Agiter chaque tube au fur et à mesure de sa préparation. Lire en cuve de 10 mm, à 580 m µ en prenant comme référence le tube 10 µ g, ou à 600 m µ en prenant l'eau distillée comme milieu de référence. N.B.-: Attente inutile.

. c) gamme de 0 à 50 µ g (volume total : 50 ml)

Dans la série de 6 tubes, mesurer exactement :

25 ml de laque a

25 ml de solutions de NaF de concentrations croissantes (contenant de 0 à 50µg de F^- pour 5 ml). Agiter chaque tube au fur et à mesure de sa préparation. Lire en cuve de 10 mm à 580 m µ en prenant comme référence le tube 50 µ g, ou à 600 m µ , en prenant l'eau distillée comme milieu de référence. N.B. : Attente inutile.

. Dans les trois cas, tracer sur papier millimétré la courbe des D.O. en fonction de la dose de F^-.

2 - Dosage

Le dosage d'une solution s'effectue de la même façon sur des prises d'essai $\leqslant$ 5 ml pour les 2 premiers cas et $\leqslant$ 25 ml pour le 3ème. Après lecture de la D.O., on se reporte à la courbe d'étalonnage. Pour obtenir une meilleure précision, il est prudent de faire la moyenne de plusieurs dosages.

-- 3/ - Technique de dosage par titrimétrie colorimétrique (*)

Ce dosage titrimétrique s'effectue, en milieu chlorhydrique, par une solution de Th 0,001 M en présence de SP, la détermination du point d'équivalence étant faite à l'aide d'un spectrophotomètre.

1) Etalonnage de la solution de Th

Dans une cuve carrée à faces parallèles de 36 mm, mesurer exactement :

1 ml SP 0,004 M (R.2b)

0,2 ml HCl au centième (R.4)

un volume v ml de la solution étalon de NaF, contenant au plus 10 ou 20 μ g de F^-

eau distillée q.s.p. environ 40 ml (un repère sur la cuve suffit à la mesure approximative de ce volume)

Titrer au spectrophotomètre à 580 mμ , à l'aide d'une microburette de 2 ml au 1/100° de ml , par la solution de Th 0,001 M (R.8) et

---

(*) - Pour les détails de montage de l'expérience, nous renvoyons à la p. 126

tracer sur papier millimétré la courbe d'évolution de la D.O. en fonction du volume de Th ajouté. Déterminer le point d'équivalence en prenant le point de rencontre des 2 tangentes à la courbe.

Recommencer l'expérience avec d'autres doses de F^- et tracer ensuite sur papier millimétré la courbe d'étalonnage de la solution de Th pour des doses de F^- allant de 0 à 10 ou au plus 20 μ g.

2) Dosage

dans les mêmes conditions, sur une prise d'essai contenant au plus 10 à 20 μ g, de F^-.

Après détermination du point d'équivalence, rechercher sur la courbe d'étalonnage la quantité de F^- correspondante.

II - Justification des conditions opératoires

1 - Choix du milieu

Notre étude détaillée de la laque Th/SP (Cf. 1ère partie) montre nettement que le milieu le plus favorable à sa formation est sans conteste le milieu exclusivement chlorhydrique, la présence de divers sels (chlorure de sodium - acétate de sodium) ou d'un acide faible (acide acétique) amenant toujours une dissociation supplémentaire plus ou moins marquée de la laque formée.

Cette laque servant d'indicateur pour le dosage des ions F^-, il était à prévoir que le milieu exclusivement chlorhydrique serait le plus favorable. Aussi bien dans l'étude spectrophotométrique que dans l'étude par titrimétrie colorimétrique, les essais effectués en présence de F^-, parallèlement en "milieu salin de BANERJEE" et en milieu exclusivement chlorhydrique, ont confirmé amplement le fait.

a) Pour le dosage spectrophotométrique, les courbes effectuées en milieu exclusivement chlorhydrique présentent une pente plus accentuée donc plus avantageuse qu'en milieu salin : dans nos conditions opératoires (*)

(*) Nous avons déjà fait remarquer à la fin de l'étude spectrophotométrique (p.117)qu'il n'était pas possible d'obtenir des conditions de pH qui soient strictement comparables dans chacun des deux milieux. Le pH final du "milieu salin de BANERJEE" se trouve en effet limité vers la zone la plus acide à la fois par le rôle tampon de son réactif (de pH 3,1) et par le fait que le volume de ce réactif salin est réduit au minimum afin d'éviter une dissociation prohibitive de la laque. Cette limite à elle seule suffit à défavoriser le milieu salin.

l'écart des D.O. entre 0 et 5 µg de F^- atteint 0,60 à 0,70 en milieu exclusivement chlorhydrique contre 0,40 en milieu "salin". Ce fait résulte de ce que la dissociation de la laque peut "simuler" la présence de F^-. Mais pour observer un même résultat (libération d'une même dose de SP), l'expérience montre (Cf. 1ère partie 2° chap. § III) qu'il faut atteindre pour les électrolytes une concentration molaire 10^4 à 10^6 fois plus élevée que pour l'ion F^-.

b) Pour le dosage par titrimétrie colorimétrique, l'angle formé par les deux tangentes servant à la détermination du point d'équivalence est en milieu salin largement plus ouvert donc moins favorable à la précision. Mais seule cette dernière se trouve diminuée sans que le résultat soit réellement faussé. Ici, en effet, les électrolytes ne peuvent simuler la présence du Fluor, car ils interviennent seulement sur la dissociation de la laque indicatrice et non sur la consommation même de Thorium.

Aux doses où nous opérons dans les deux cas, la libération de H + au cours de la réaction est négligeable (WADHWANI (54)). Toutes conditions égales d'ailleurs, l'addition d'un tampon se révèle donc non seulement inutile mais défavorable. Nous avons ainsi été amenés à n'utiliser en définitive que le milieu exclusivement chlorhydrique.

2 - Choix du pH

L'étude spectrophotométrique du comportement de la laque Th/SP à différents pH a montré une zone optimale en palier pour la formation de laque. En milieu chlorhydrique, ce palier s'étend approximativement de pH 3,2 à 3,8. De chaque côté de cette zone, l'abaissement ou l'élévation du pH provoque une dissociation plus ou moins accentuée de cette laque (p.69).

Il apparaîtrait donc au premier abord que les milieux les plus favorables au dosage de F^- seraient assujettis à rester à l'intérieur de cette zone optimale. Mais nous avons vu, au cours de l'étude par titrimétrie colorimétrique de l'action de F^- sur la laque Th/SP (p. 130) que la "consommation" de Th par le F, consommation qui règle aussi les conditions optimales de dosage, augmentait très nettement et très progressivement (sans aucun palier) lorsque le pH s'abaissait. Entre pH 3,4 et pH 1,9, le rapport Th/SP passe pratiquement du simple au double. (Rappelons que le pH correspondant à la formation stoechiométrique de ThF_4 est 3,9 environ et que la continuité dans la progression du point d'équivalence nous a suggéré qu'il devait se former un mélange de deux ou plusieurs composés fluorés, mélange dont l'équilibre serait réglé par le pH).

Pour le choix du pH, un juste équilibre peut donc être trouvé se situant à la limite inférieure du palier optimal de formation de la laque.

a) Cette limite donne en effet, en titrimétrie colorimétrique, des conditions opératoires correctes et nous avons donc adopté pour cette méthode un pH voisin de 3,3. Les expériences faites à des pH un peu inférieurs n'ont montré aucun avantage ou désavantage final, les deux phénomènes. soit : d'une part la consommation de Th par le F réglant le point d'équivalence et d'autre part la dissociation de la laque indicatrice réglant l'inclinaison de la tangente, variant en sens inverse en s'équilibrant.

b) Par contre, dans les conditions opératoires de la spectrophotométrie, l'expérience a montré que le phénomène "consommation" de Th l'emporte sur le phénomène "dissociation" de l'indicateur, et qu'il est préférable d'opérer légèrement en dessous du palier optimal de pH pour obtenir la pente la plus favorable de la gamme. Pour cette dernière technique, nous avons donc adopté finalement un pH voisin de 3,0.

3 - Choix de la dose de Th

Nous ne nous étendrons pas sur le choix de la dose de Th.

a) Dans le cas du dosage spectrophotométrique, il est évident que le Th doit se trouver en excès suffisant par rapport au F, et la dose optimale de Th a été donnée par l'expérience : 0,1 ml de Th 0,004 M pour une dose maximale de 10 μ g de F, dans un volume total de 10 ml.

b) En ce qui concerne le dosage par titrimétrie colorimétrique, la concentration de la solution titrante de Th a été choisie pour répondre, en un juste équilibre, à deux nécessités opposées :

- que la solution soit suffisamment diluée pour que le volume au point d'équivalence ne soit pas trop faible

- que la solution soit suffisamment concentrée pour que la tangente à la courbe ne soit pas trop inclinée sur l'axe des abcisses.

Là encore, le choix d'une solution 0,001 M de Th a été donné par l'expérience.

4 - Choix de la dose de SP

a) En spectrophotométrie, la dose minimale de SP dépend de celle du Th mis en oeuvre : en effet, le SP doit être en excès par rapport au Th, de façon que tout le Th présent dans le milieu se trouve sous forme de laque, dont précisément le F provoque la disparition proportionnellement à sa quantité. La dose maximale de SP ne serait alors limitée que par l'intensité des colorations à mesurer.

b) En titrimétrie colorimétrique, le Th n'intervient plus de la même façon dans le choix de la dose de SP, puisque cette fois, l'addition progressive du Th provoque l'apparition de la laque indicatrice, et seulement au moment où tout le F est pratiquement saturé. Il suffirait donc, dans ces conditions, que l'angle formé par les deux tangentes soit

le moins ouvert possible. Ce fait, traduisant une dissociation minimale serait obtenu grâce au choix d'une concentration en SP aussi élevée que possible, seulement limitée encore dans ce cas par l'intensité des colorations à mesurer.

Mais nos expériences faites en titrimétrie colorimétrique, en fonction de la dose de SP, toutes choses étant égales d'ailleurs (p. 133), ont montré, d'une façon un peu inattendue, que le changement de concentration du SP modifiait le rapport Th/F, et que, pour obtenir un rapport le plus avantageux possible, donc le plus élevé, il fallait opérer au contraire en présence d'une dose de SP aussi faible que possible (nous avons discuté de cette concurrence entre SP et F vis-à-vis du Th p.122 et 133).

Dans ces conditions, il faut donc se maintenir dans un juste milieu.

a) L'expérience a montré, en spectrophotométrie, que la dose adoptée (0,1 ml SP 0,004 M - 0,05 ml Th 0,004 M pour 0 à 10 µ g F, dans un volume total de 10 ml) était correcte puisque les essais effectués avec des laques de concentrations différentes ne présentaient aucun avantage.

b) La dose adoptée en titrimétrie colorimétrique (1 ml SP 0,0 M pour un volume total de 40 ml) se situe également dans la bonne moyenne

- pas trop faible : tangente suffisamment verticale

(laque peu dissociée)

- pas trop forte : point d'équivalence suffisamment élevé (rapport Th/SP correct)

5 - Choix du mode de lecture

a) En ce qui concerne le dosage spectrophotométrique, nous avons exposé p. 97 les raisons, d'ordre purement optique, qui nous ont fait choisir de mesurer la diminution de laque plutôt que l'augmentation de SP au fur et à mesure de l'addition de doses croissantes de F^- (voir graphique 2). Nous n'y reviendrons pas.

Pour mesurer cette diminution de laque, nous avons gardé un double mode de lecture :

A - lecture à 600 mμ (λ où le SP absorbe très peu par rapport à la laque) en prenant l'eau distillée comme référence de lecture, parce que celle-ci est le seul témoin de lecture véritablement constant et bien que la pente des gammes obtenues soit un peu plus faible.

B - Lecture à 580 mμ , en prenant comme référence le véritable "témoin-réactif", c'est-à-dire le tube contenant le minimum de laque, donc le maximum de F. Ce témoin-réactif pourrait du reste être remplacé par une dose de SP pur dont la concentration correspondrait à l'expérience ; la pente des gammes obtenues dans ce dernier cas se révèle du même ordre mais le plus souvent légèrement moins favorable. Une grande

partie de nos premières expériences a été réalisée selon cette dernière variante, mais il nous a paru plus logique, et plus simple aussi, d'adopter en fin de compte comme témoin-réactif la laque elle-même, les résultats obtenus étant au moins aussi avantageux.

L'expérience a montré qu'il n'y a pas lieu de s'attendre à une coïncidence absolument parfaite entre les résultats donnés par les deux modes de lectures (A et B), les causes d'erreur inhérentes à chacun d'eux n'étant pas toujours identiques.

b) Pour le dosage par titrimétrie colorimétrique, la logique impose d'opérer à 580 mμ , maximum d'absorption de la laque lorsqu'on prend le SP comme référence (graphique 2).

III - Conclusions

Les considérations que nous venons de développer nous paraissent apporter aux deux techniques que nous proposons, une justification suffisante en ce qui concerne le choix du milieu et celui du pH, le choix des doses de Th et de SP et celui du mode de lecture.

Quant au choix entre les deux techniques, il peut être dicté par des considérations d'ordre pratique. Mais en outre, il ne faut pas perdre de vue une différence essentielle entre les deux procédés.

1) En spectrophotométrie, deux phénomènes très différents :
- consommation de Th par le F
- dissociation de la laque sous l'influence de la composition saline du milieu,

se manifestent strictement de la même façon, par diminution de la quantité de laque formée et augmentation parallèle de SP libre. Autrement dit, la présence d'électrolytes supplémentaires dans le tube de dosage peut fausser complètement le résultat. Mais l'ordre de grandeur des concentrations actives est très différent, selon qu'il s'agit de F^- ou d'électrolytes, ce qui laisse à la réaction un caractère suffisamment spécifique.

2) Par contre, en titrimétrie colorimétrique, les deux mêmes phénomènes se manifestent de façon différente :
- la consommation de Th par le F détermine le point d'équivalence
- la dissociation de la laque sous l'influence de la composition saline modifie l'inclinaison de la tangente sur l'axe des abcisses et agit donc

seulement par la précision de la lecture.

Cette différence rend finalement la méthode par titrimétrie colorimétrique plus spécifique.

Seule sera susceptible de fausser les résultats, mais de façon beaucoup plus légère, l'influence de la composition saline du milieu sur la consommation même de Th par le F. Nous avons vu en effet que la consommation de Th par le F n'était pas constante et variait en particulier avec le pH (p.132) et avec la dose de SP (p.133). De quelques expériences non rapportées ici, il nous parait possible et même probable qu'elle varie aussi légèrement avec la composition ionique du milieu, mais cette perturbation ne semble pas avoir de commune mesure avec l'influence dissociante du milieu.

En résumé, nous pouvons considérer trois cas :

1) Cas le plus défavorable : le milieu de dosage est relativement très chargé en sels. Il est évidemment nécessaire alors d'étudier chaque cas particulier pour savoir jusqu'à quel point les résultats peuvent être altérés, ou, si la chose est possible, d'établir l'étalonnage exactement dans les mêmes conditions de milieu.
2) Le milieu de dosage est assez légèrement différent du milieu habituel d'étalonnage. Si, en toute rigueur, on doit opérer dosage et étalonnage dans les mêmes conditions, il semble ici que l'on puisse s'en dispenser, du moins si on ne cherche pas une grande précision, et à condition de choisir la méthode par titrimétrie colorimétrique, plus spécifique.

5) Le milieu de dosage correspond strictement au milieu d'étalonnage. Les deux méthodes doivent conduire au même résultat et leur choix est indifférent.

Des questions matérielles peuvent justifier une préférence pour le microdosage spectrophotométrique. Pour celui-ci, nous conseillons l'adoption d'une gamme de 0 à 10 µ g de F^-, préparée à partir de laques extemporanées avec un volume final de 10 ml, et un pH voisin de 3.

Mais il reste évident que, si l'on peut disposer d'une prise d'essai suffisante, on aura avantage à opérer sur des gammes de 0 à 50 µ g de F^- dans un volume final de 50 ml.

Par contre, si on n'est pas lié à des résultats de trop grande précision, nous pouvons, mâgré quelques irrégularités de caractère aléatoire, conseiller l'emploi de laques conservées (même plusieures années, particularité qui paraît assez exceptionnelle) ce qui permet d'avoir très rapidement un résultat. De même, en poussant certes plus loin l'imprécision, on peut très bien lire la gamme au jugé, la différence de coloration entre deux tubes voisins étant assez nette pour que l'on puisse placer un tube de dosage à son ordre dans la gamme.

4ème Chapitre

APPLICATION AU DOSAGE DU FLUOR DANS LES COMPOSES ORGANIQUES FLUORES (Produits purs)

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Nous avons appliqué les techniques exposées dans le chapitre précédent au dosage du fluor dans 4 produits organiques fluorés de composition aussi variée que possible, après minéralisation préalable par la méthode de Schöniger.

Plan :

I - Exposé de la technique de minéralisation (p.157)

II - Résultats obtenus (p.159)

III - Discussion des résultats (p.166)

IV - Conclusions (p.170)

I - Minéralisation et dosage

lère phase : Minéralisation par la méthode de Schöniger

Deux minéralisations au minimum ont été effectuées sur chaque produit à partir d'un prélèvement voisin de 10 mg , pesé à la balance au 1/100° de mg sur papier-filtre sans cendres , découpé en carré prolongé par une languette et préalablement dégraissé par un mélange alcool - ou acétone-éther.

Nous nous sommes inspirée des descriptions données par divers auteurs, entre autres : M. PESEZ et M. LEGRAND (44), M. REVERCHON (46) et P. FABRE (32).

Personnellement, nous avons adopté des erlens de 500 ml à col large en Pyrex, dont le bouchon rôdé comporte un crochet permettant de suspendre une spirale de platine supportant la prise d'essai. Le liquide absorbant est constitué simplement par 50 ml d'eau distillée, complétés par la suite au volume adéquat (500 ml ou 1 litre selon les cas) avec les eaux de rinçage de la fiole.

Cette absorption par l'eau distillée a été adoptée par certains auteurs (en particulier CLARK (22)) tandis que d'autres ont choisi la soude N (solution retenue dans la 8ème édition de la Pharmacopée Française). Cette dernière façon d'opérer, amenant des ions supplémentaires, ne nous a pas paru convenir aux techniques que nous avons adoptées.

2ème phase : Dosage proprement dit

Le dosage a été effectué sur 5 ml de "minéralisat" aussi bien par spectrophotométrie que par titrimétrie colorimétrique selon les techniques détaillées respectivement p. 139 et 141. Il a été répété à plusieurs reprises.

II - Résultats obtenus

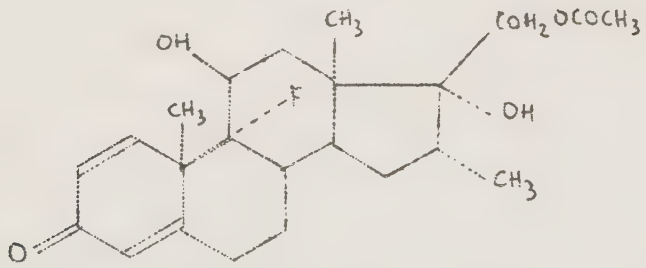
Nous présentons dans un tableau général (tableau XII) les résultats obtenus :

- A/ - à partir de fluorure de sodium R.P. que nous avons traité de la même façon que les produits organiques fluorés ("minéralisation"comprise) et qui nous a servi de témoin
- B/- à partir de 4 produits organiques fluorés divers dont nous indiquons ci-dessous les caractéristiques:

Produit 1

Acétate de dexamethasone (※)

= 21 - acétate de 9 α -fluoro 16 α -méthyl, deltahydrocortisone P.M. = 434,5



(※) - Produit Roussel, envoyé comme étalon pour des contrôles de produits conditionnés.

Fluor p.100 : 4,37 ± 0,3 soit 4,07 à 4,67 p. 100

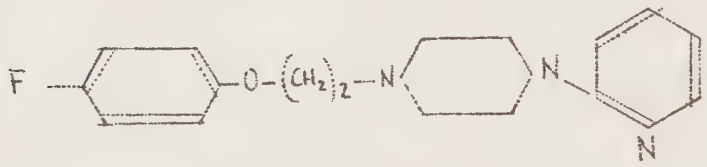
Lot C 7I9 . 34174 = "lot 1"

LotB 66 . 29109 = "lot 2"

Produit 2 (⁂)

14.471 R.P. (Lot BX - 269)

[(fluoro - 4 phénoxy) - 2 éthyl] - 1 (pyridyl -2) - 4 pipérazine P.M. = 301,35



Poudre cristalline blanche, soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, pratiquement insoluble dans l'eau. P.F. = 60 - 61°

Analyse (d'après fiche jointe) :

- perte nulle (40° - 0,5 mm Hg)

	N %	F %
- trouvé :	14,3	6,2
- calculé :	13,9	6,3

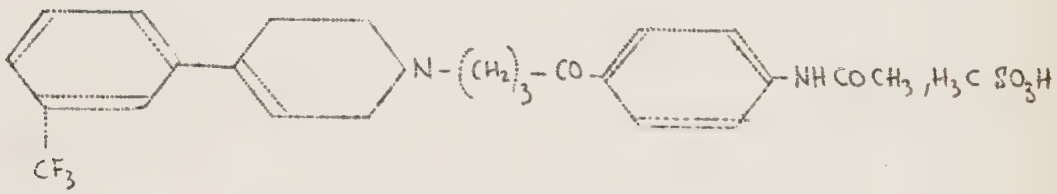
Produit 3 (⁂)

14.342 R.P. méthane sulfonate (Lot MZ - 571)

(⁂) - Ces produits nous ont été aimablement fournis, ainsi que les renseignements les concernant et que nous transcrivons ci-dessus, par Monsieur le professeur R. PAUL, Directeur Scientifique de la Société des Usines Rhône-Poulenc. Nous le prions de vouloir bien trouver ici l'expression de nos vifs remerciements.

[(acétylamino - 4 phényl) - 1 oxo - 1 butyl -4] - 1 (trifluorométhyl - 3 phényl) - 4 tétrahydro - 1, 2 , 3 , 6 pyridine, méthane sulfonate.

P.M. = 526,56 % produit actif : 81,7



Poudre cristalline blanche, relativement soluble dans l'eau.

P.F. : 213 - 215 °

Analyse(d'après fiche jointe) :

- perte : 0,1 % (60° sous 1 à 2 mm Hg)

	N %	F %
- trouvé :	5,2	10,7
- calculé :	5,3	10,8

Produit 4 (¥)

7.623 R.P., (Lot 82 T.F.D.)

Dénomination (¥¥) commune : trifluopérazine dichlorhydrate

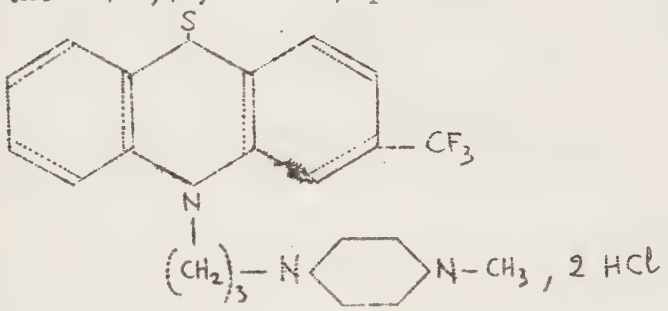
Dénomination chimique : trifluorométhyl -3 [(méthyl - 4 pipérazino - 3 propyl] - 10 phénothiazine , dichlorhydrate

---

(¥) - Voir la note au bas de la page précédente

(¥¥) - Dénomination déposée : Terfluzine (Théraplix)

P.M. = 480,4 , % produit actif = 84,8



Poudre fine, légèrement granuleuse, à odeur très faible, soluble dans l'eau, à conserver à l'abri de la lumière.

P.F. = 234,9 à 236,7

Analyse (d'après fiche jointe) :

- perte : 1,2 % (3 heures sous vide à 1 à 5 mm Hg)

	F %	Cl%
- trouvé(sur sec) :	11,6	14,7
- calculé (sur sec) :	11,8	14,7

(soit 11,66 % du produit non desséché)

TABLEAU XII : Dosage du Fluor dans les composés organiques fluorés

Formule brute	prise d'essai (mg)	Volume minéralisat (ml)	Dosage spectrophotométrique (b)						Dosage partitrimétrie colorimétrique (c)				F% MOYENNE GENERALE	F% THEORIE
			(a)	µg F / 5 ml			F%	F% moyenne	(a)	µg F / 5 ml	F%	F% moyenne		
				E	L	(E+L)/2		par dosage / par minéralisat				par minéralisat		
	11,10	500 puis dil. au 1/10e	(2)	5,10 5,10	5,40 5,15	5,25 5,12	47,8 46,1	46,7	(7)	5,00	45,05			
			(11)	5,15 5,20	5,15 5,25	5,15 5,22	46,4 47,0	46,7	(11)	5,00	45,05	45,08	45,5	45,2
									(11)	5,00	45,05			
	10,95 (lot 1)	500	(1)	5,05 5,20	5,15 5,80	5,10 5,25	46,6 47,9	47,2	47,2	(7)	5,00	44,57	44,57			
	9,56 (lot 2)	500	(1)	3,80 3,70	3,75 3,70	3,77 3,70	3,94 3,87	3,90	3,90	(1)	3,70	3,87	3,87		4,37 ± 0,3	
C H O F 34 31 6	10,01 (lot 2)	500	(1)	(4,00) (5,80)	(3,90) (5,48)	(3,95) (5,64)	(3,98) (5,77)	(4,56) (d)	4,18	(1)	4,70 4,00 ⩽ 4	4,70 4,00 4,00	4,17	4,23	(4,07 à 4,61)	
			(6)	4,20 4,10	4,30 4,15	4,25 4,12	4,38 4,24	4,18		(6)	4,00	4,00				
	10,31	500	(5)	6,00 6,85	6,10 6,35	6,05 6,60	5,82 6,15	5,99	5,83	(9)	⩽ 5,50	5,33	5,43	5,76	6,3	
			(8)	6,00 6,50	5,90 6,30	5,95 6,40	5,79 6,30	6,04								
C H ON F 17 20 3			(9)	5,80 5,70 5,80 5,85 (6,75) (d) 5,75	5,75 5,30 5,45 5,80 (6,11) (d) 5,60	5,78	5,88	5,88		(10)	5,70	5,53				
			(10)	6,00 5,65	6,10 5,75	6,05 5,70	5,97 5,86	5,70								
	9,47	500	(1)	5,88 5,80	5,84 5,80	5,86 5,55	6,18 5,86	5,82	5,86	(1)	(4) (f)					
			(4)	5,40 5,35 *	5,45 5,40 *	5,42 5,37	5,71 5,70	5,81		(3)	5,35 5,50	6,07 5,81	5,94			
	9,77	1.000	(5)	5,85 5,80	5,90 5,95	5,88 5,85	11,10 11,27	11,22	11,09	(10)	⩽ 5,50	11,26	11,26	10,91	10,8	
C H O N S F 25 29 5 2 3			(8)	5,35 5,40	5,35 5,40	5,35	11,00	11,00								
			(10)	5,15 5,40	5,25 5,30	5,20 5,35	10,64 11,15	10,89								
	9,08	1.000	(1)	4,90 4,80	4,90 4,85	4,86	10,70	10,70	10,20	(1)	4,80	10,60	10,60			
	10,62	1.000	(5)	6,25 6,35	6,35 6,35	6,30	11,86	11,86	12,30	(10)	5,80	10,92	10,92	11,53	11,66	
			(8)	6,50 7,00	6,50 7,00	6,50 7,00	12,44 13,18	12,93								
C H N S Cl F 11 26 3 2 3			(10)	6,30 6,55	6,35 6,70	6,30 6,62	11,86 12,75	12,30								
	9,18	1.000	(1)	5,18 5,90	5,20 5,90	5,18 5,90	11,27 12,85	12,06	11,83	(1)	⩽ 5	10,90	11,08			
			(4)	5,30 5,30	5,35 5,35	5,33	11,60	11,60		(b)	⩽ 5	10,90				
										(4)	5,25	11,44				

Renvois du tableau XII

(a) Nous avons inscrit dans ces deux colonnes les renvois permettant de connaître l'âge des minéralisats au moment du dosage. Ceux-ci, stockés en flacons Pyrex, montrent, comme on le voit, une excellente conservation.

(1) moins de 1 jour
(2) 1 jour
(3) 3 jours
(4) 4 "
(5) 6 "
(6) 13 ou 14 jours
(7) 16 ou 17 "
(8) 2 mois 1/2
(9) 3 mois
(10) 3 mois 1/2
(11) 5 mois

(b) Chaque dosage spectrophotométrique a comporté un ensemble gamme-étalon + 2 tubes de dosage. Les résultats obtenus pour chacun d'eux sont inscrits l'un en-dessous de l'autre.

En outre, chacun des deux tubes de dosage a été soumis au double système de lecture que nous avons retenu :

- lecture à 600 mμ , référence de lecture : eau distillée ---> colonne E
- lecture à 580 mμ , référence de lecture : laque (soit en pratique, le tube 10 μ g de F) ------> colonne L

Dans la colonne suivante, nous avons porté la moyenne de ces deux lectures $\left(\frac{E + L}{2}\right)$

(c) Les solutions de Th 0,001 M servant à la titrimétrie, ont été toutes obtenues par dilution d'une même solution de Th 0,004 M préparée en février 1964. L'âge des dilutions, qui variait en pratique entre 1 jour et 1 an, n'a pas été noté sur le tableau afin de ne pas le surcharger inutilement. La confrontation des résultats obtenus nous a

montré en effet que cet âge ne semble pas intervenir.

(d) Nous avons mentionné ce dosage à titre documentaire, mais nous n'avons pas fait entrer les résultats obtenus dans les calculs de moyenne, la gamme étalon se trouvant très irrégulière (caractère exceptionnel dans les conditions où nous opérons), ce qui explique l'écart particulièrement grand observé entre les deux tubes de dosage.

(e) Résultat aberrant qui n'est pas entré dans les calculs de moyenne.

(f) Ce résultat est présenté entre parenthèses, car il n'en a pas été tenu compte dans les calculs de moyenne. En effet, malgré la parfaite régularité de la courbe de titrage, il apparait nettement aberrant.

Quelques autres résultats (qui, eux, sont entrés dans la moyenne) sont précédés du signe $\leqslant$, lorsque, par suite d'un angle particulièrement arrondi de la courbe de titrage, la tangente à la courbe ne peut être tracée qu'avec une certaine imprécision qui retentit, bien entendu, sur celle du résultat.

(g) La moyenne générale a été calculée de la façon suivante ;

- d'abord calcul de la moyenne par minéralisat à partir des 2 nombres représentant la moyenne des résultats obtenus respectivement par spectrophotométrie et par titrimétrie colorimétrique
- puis calcul de la moyenne générale pour le produit étudié, à partir des moyennes par minéralisat.

III - Discussion des résultats

1/ - Confrontation de deux minéralisats

Celle-ci nous paraît particulièrement nette en ce qui concerne l'échantillon 1. Il s'est trouvé que les deux premières minéralisations que nous avons effectuées sur cet échantillon concernaient des lots différents : lot 1 et lot 2. Pour chacun de ces lots, les résultats obtenus par spectrophotométrie et par titrimétrie colorimétrique étaient particulièrement concordants entre eux :

lot 1 :	spectrophotométrie	4,72 %
	titrimétrie colorimétrique	4,57 %
lot 2 :	spectrophotométrie	3,90 %
	titrimétrie colorimétrique	3,87 %

théorie : 4,37 % $\pm$ 0,3 (soit de 4,07 à 4,67 %)

Le premier lot entrait donc dans les limites théoriques, mais le second semblait légèrement déficitaire.

Nous avons donc effectué à nouveau une minéralisation sur le lot 2 et nous avons obtenu, par les deux méthodes de dosage, des résultats encore parfaitement concordants entre eux :

- lot 2 :	spectrophotométrie	4,18 %
	titrimétrie colorimétrique	4,17 %

mais qui, cette fois, rentraient dans les limites autorisées.

Il semble donc qu'il ne faille pas accorder, du moins dans les conditions où nous opérons, une confiance absolument totale au côté

quantitatif de la minéralisation, et nous pensons qu'il est prudent d'effectuer deux minéralisations distinctes de chaque échantillon à analyser (et une 3ème minéralisation en cas de discordance entre les résultats).

Mais en ce qui concerne les autres échantillons, où, dans l'ensemble, la concordance des résultats est moins bonne, il est assez difficile d'observer une différence systématique entre deux minéralisats.

De toute façon, nous avons volontairement négligé le problème de la minéralisation, étudiée par ailleurs par plusieurs auteurs, pour nous en tenir exclusivement à la comparaison des résultats obtenus à partir d'un même minéralisat par les deux méthodes que nous proposons.

2/ Résultats obtenus par la méthode spectrophotométrique

En ce qui concerne l'échantillon 2, le dosage spectrophotométrique effectué sur le minéralisat après 3 mois de conservation a comporté exceptionnellement 6 tubes de dosage, au lieu de 2, pour constituer une sorte d'"essai de fidélité" analogue à ceux que nous avions effectués à plusieurs reprises au cours de nos mises au point. Si nous exceptons le tube 6,75 µ g, les 5 autres présentent une moyenne de 5,75 µ g et un écart par rapport à cette moyenne de ± 1,7 % (sensiblement de même ordre que sur les solutions étalon de NaF, dosées avec des laques faites extemporanément). Le tube aberrant, par contre, s'en écarte de + 17 %.

Pour certains dosages, en particulier pour les 3 minéralisats de l'échantillon 1 et le 2ème minéralisat de l'échantillon 3 et pour une partie des autres, en tout pour environ la moitié des résultats, l'écart entre

deux tubes de dosage effectués en même temps, ne dépasse pas 0,1 µ g . Par contre, pour l'autre moitié des résultats, il peut atteindre 0,5 µ g (et une seule fois 1 µ g). Si l'on rapproche, par ailleurs, tous les résultats obtenus, par dosages séparés, pour un même minéralisat, on constate alors que l'écart extrême est de l'ordre de 0,5 - 0,75 et même 1 µ g.

Il semble donc, en conclusion, que l'on doive s'astreindre pour avoir des résultats suffisamment précis, à faire sur un même minéralisat plusieurs déterminations dont on effectue ensuite la moyenne (après, si nécessaire, élimination des points franchement aberrants). Cette "infidélité" plus grande de la réaction, lorsque celle-ci est effectuée sur des minéralisats et non plus sur des solutions pures de NaF, nous conduirait à penser que les minéralisats ont peut-être une composition plus complexe ...

3 / - Résultats obtenus par titrimétrie colorimétrique -comparaison avec les précédents.

Les résultats obtenus par titrimétrie colorimétrique sur un même minéralisat sont ici dans l'ensemble assez concordants, l'écart, assez fréquemment nul, montant au maximum à 0,7 µ g. Mais, si l'on regarde de plus près les courbes de titration de ces minéralisats, on s'aperçoit que pour un bon tiers d'entre elles, et contrairement aux courbes de titration des solutions pures de NaF, la tangente à la courbe, bien que très peu inclinée sur l'axe des abcisses (milieu peu riche en électroly-

tes), se trouve assez délicate à fixer avec certitude. Ce caractère confirmerait notre déduction du paragraphe précédent sur la plus grande complexité de la réaction lorsqu'il s'agit des minéralisats.

La comparaison avecles résultats spectrophotométriques montre qu'en définitive, les résultats obtenus avec de telles tangentes présentent finalement une exactitude analogue, mais évidemment une précision nettement plus faible.

Nous constatons par ailleurs que pour l'échantillon 4, les résultats obtenus par titrimétrie colorimétrique sont plus faibles que ceux obtenus par spectrophotométrie, de même que dans le cas du NaF "minéralisé" qui nous a servi de témoin. Mais ce phénomène ne se retrouve pas dans le cas des échantillons 2 et 3 ; cette différence ne parait donc pas devoir être systématique.

Dans ces conditions, il nous parait préférable, étant donné l'incertitude de la détermination du point d'équivalence dans certaines courbes de titrimétrie, de choisir les résultats moyens de la méthode spectrophotométrique qui, du reste plus commode, permet en outre de multiplier le nombre de dosages sans grosse perte de temps, bien que, comme nous l'avons vu, la sécurité du dosage, au point de vue spécifité, soit en faveur de la titrimétrie.

IV - Conclusions

En conclusion, malgré la grande complexité probable des réactions mises en jeu, dont nous ignorons le mécanisme exact (voir p. 132 : formation de plusieurs composés fluorés dont l'équilibre varierait avec le pH ?), le microdosage proposé à l'aide de la laque Th/SP, appliqué à des composés organiques fluorés, nous parait donner des résultats satisfaisants.

L'extrême sensibilité du réactif aux ions F^- permet d'opérer sur des prises d'essai très faibles, ce qui élimine pratiquement l'interférence d'autres électrolytes dont l'influence ne se manifeste qu'à des doses beaucoup plus élevées que celles du F^- (écart de l'ordre de 10^4 à 10^6). Leur présence en quantité très faible permet de conseiller, pour le dosage du Fluor dans les composés organiques fluorés, la méthode spectrophotométrique, aussi spécifique en l'absence d'une quantité trop importante d'autres électrolytes, et plus simple, de préférence à la méthode par titrimétrie colorimétrique qui, dans le cas particulier des minéralisats, semble donner des résultats moins précis quoique, en définitive, aussi exacts ...

En pratique, pour obtenir une précision suffisante des résultats, on est obligé de recourir à la moyenne de plusieurs déterminations, car on se heurte au caractère aléatoire de la réaction, malheureusement plus accentué dans le cas des minéralisats.

Le fait que nous obtenions sur ces minéralisats des résultats dont la précision est inférieure à celle que nous étions en droit d'attendre, nous a étonnée.

Nous n'avions pas cru, en effet, devoir poser le problème de la minéralisation, en particulier sur la foi de 3 mémoires, ceux de ROGERS et YASUDA (48), de SENKOWSKI et ses coll. (49) et de FABRE (32) qui préconisent l'emploi de la méthode de Schöniger.

En fait, la combustion de produits organiques dans l'oxygène a déjà été étudiée sous des formes différentes avec des résultats variables.

On sait que la méthode de CLARK (22), (combustion dans l'oxygène en tube de quartz avec catalyseur de platine, vers 900°), qui a été publiée en 1951, a fait l'objet par la suite d'observations d'un autre auteur, FREIER, qui considère que les résultats obtenus sont parfois déficitaires. Ce dernier estime, d'après un mémoire publié en 1955 (34) que, pour obtenir des résultats corrects, il est nécessaire d'opérer en présence de vapeur d'eau et à une température, variable selon les cas, et pouvant atteindre 1200°. Mais les excellents résultats obtenus par cet auteur ne s'appliquent qu'à des produits à teneur particulièrement élevée en Fluor (50 à 80 % environ), déterminée , après minéralisation, par une macrométhode acidi-alcalimétrique.

F. MARTIN, dans un mémoire assez récent (43) semble douter de la généralité de la méthode de Schöniger elle-même, et propose une combustion dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique, moins simple, qui d'après

lui, parait ne pas être affectée par la même incertitude, du moins lorsque la quantité de Fluor n'est pas trop faible (de 60 à 300 μ g de Fluor dans la prise d'essai). Lorsqu'il s'agit de doses de Fluor tendant vers l'ordre de grandeur de nos déterminations (mais lui restant supérieures), l'imprécision des résultats de cet auteur rejoint très largement la nôtre ...

Par ailleurs, un travail récent de JOOS et RUYSSEN (40) paru pendant la rédaction de ce travail, a attiré notre attention. Ces auteurs préconisent l'addition à l'absorbat de perhydrol afin d'obtenir des résultats plus corrects. Leurs essais ont été effectués en particulier sur la triamcinolone (qui ne diffère de la dexaméthasone que nous avons alanysée que par une fonction hydroxyle en 16 α remplaçant le groupe méthyle).

Il résulte en fin de compte que nous pensons pouvoir attribuer une certaine part des incertitudes de nos résultats dans les dosages de composés organiques fluorés, non pas à notre méthode de détermination de l'ion F^-, mais à la minéralisation proprement dite.

Cependant, la précision finale de ces résultats nous parait devoir être suffisante pour pouvoir être retenue.

R E S U M E

ET

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S

-:-:-:-:-:-

L'étude spectrophotométrique de l'action de l'ion F^- en solution pure sur la laque thorium-SPADNS montre que celle-ci constitue un réactif remarquablement stable et particulièrement sensible de l'ion F^-, puisque l'addition de 1 à 2 μ g de F^- à quelques ml de laque (*)(5 à 10 ml) provoque une modification facilement observable de son spectre d'absorption. Cette étude nous a conduite à la mise au point d'un microdosage simple de l'ion F^- selon deux techniques différentes : dosage spectrophotométrique et dosage par titrimétrie colorimétrique.

I - Quelques propriétés de la laque :
sa composition, son spectre, sa dissociation et leurs conséquences

(Première partie - 1er et 2ème chapitres)

Si l'on compare les spectres d'absorption du SPADNS seul à celui de la laque, on remarque, d'une part que le spectre de la laque, tout en gardant la forme de celui du SPADNS (dont le maximum d'absorption

---

(*) - obtenue très simplement par mélange en milieu chlorhydrique d'une solution de SPADNS et d'une solution de nitrate de thorium (Voir Deuxième partie, 3ème chapitre, § I)

" λm " se situe vers 515 mμ) est déplacé par rapport à ce dernier, de 50 mμ au maximum vers les grandes longueurs d'onde (maximum d'absorption de la laque : " λ m" $\leqslant$ 565 mμ), et d'autre part que les deux spectres se chevauchent (première partie - 2ème chapitre - § 1 ; graphique 2).

Par ailleurs, l'étude de la réaction entre l'ion Th^{4+} et le SPADNS nous a montré que la combinaison avait lieu dans la proportion de 1 molécule de SPADNS pour un atome de Thorium (première partie - 2ème chapitre - § 2, I, 2 ; graphique 12). Cette combinaison semble pratiquement immédiate, contrairement à d'autres laques,mais elle ne parait pratiquement complète qu'en présence d'une concentration suffisante de ses deux constituants ou du moins d'un excès suffisant de l'un d'eux. Autrement dit, elle donne lieu à une réaction d'équilibre et, dans le cas où l'on fait réagir les constituants dans la proportion de 1 mole de SPADNS pour un atome de Thorium (laque "théoriquement saturée"), une partie de la laque reste toujours plus ou moins dissociée (première partie, 2ème chapitre, § 2, I, 1) ce qui se traduit par le fait que le maximum d'absorption tend, sans forcément l'atteindre, vers 565 mμ (qui est le déplacement maximum observé pour " λ m").

Ces deux particularités (chevauchement des spectres et dissociation de la laque) sont la source de nombreuses difficultés dans l'interprétation des spectres.

Si, à une laque obtenue en opposant les deux constituants à concentrations moléculaires égales, on ajoute un excès de l'un d'eux, l'effet provoqué par cette addition sur l'emplacement du maximum d'

absorption " λ m" sera évidemment différent selon le constituant introduit.

Dans le cas du constituant coloré, le SPADNS, on devrait observer en principe, si la dissociation n'intervenait pas, un déplacement de λ m (place avant addition d'un excès de SPADNS : $\leqslant$ 565 mμ) vers les plus basses λ (λ m du SPADNS pur : 515 mμ), cette migration étant la conséquence du chevauchement des deux spectres. Dans le cas du constituant incolore, le thorium, on ne devrait observer aucune variation de λ m.

Mais en pratique, étant donné la dissociation de la laque, d'autant plus accentuée que la dilution est plus forte, l'addition de Th amène un recul de cette dissociation, et par suite, un déplacement de λ m vers 565 mμ . De même, l'addition de SPADNS amène, elle aussi, par le même effet d'action de masse, un recul de la dissociation de la laque présente qui conduira donc encore à une migration de λ m vers 565 mμ . Et cette migration vers les plus fortes λ est susceptible, dans certaines conditions, de freiner fortement et même de masquer totalement celle, inverse, de λ m vers 515 mμ , amenée par la coloration propre du SPADNS ajouté.

Par ailleurs, l'observation montre que l'équilibre de dissociation est aussi fonction du pH du milieu, avec un optimum très net entre 3 et 3,5 environ, (première partie - 2ème chapitre - § 2, I, 3) et que de plus, cet équilibre est profondément modifié en présence d'électrolytes, toujours dans le sens d'une augmentation de la dissociation, sans que la composition de la laque soit jamais modifiée (première partie -

2ème chapitre - § 2, II et III). L'action de l'électrolyte, du fait de l'accroissement de dissociation qu'il provoque, se traduit donc en pratique par un recul de λ_m vers les plus basses λ . (libération de SPADNS coloré). (Pour plus de développement, voir les conclusions de la première partie au 2ème chapitre, § 2, IV)

II - Applications

1°) Dosage spectrophotométrique du thorium (première partie -3ème chapitre)

Le SPADNS se prête à un dosage spectrophotométrique de l'ion Th^{4+} dans les conditions classiques.

Nous décrivons et justifions le mode opératoire proposé et nous présentons nos résultats parallèlement à ceux de BANERJEE (16bis) avec lesquels nous avons noté quelques divergences.

2°) Microdosage de l'ion F^- (deuxième partie)

On utilise le principe classique : l'ion F^-, ajouté à la laque Th/SP détruit celle-ci en complexant le Thorium et en libérant le SPADNS, ce qui a pour effet de modifier le spectre d'absorption (passage du violet à l'orangé).

Ce principe a été mis en oeuvre de deux façons :

- A - Technique des gammes colorées étalon (dosage spectrophotométrique)
- B - Technique de dosage par titrimétrie colorimétrique

A - Dosage spectrophotométrique (deuxième partie - 1er et 3ème chapitre)

La gamme s'étend sur des doses de fluor s'échelonnant de 0 à 10 µ g : simple mélange de 5 ml de réactif-laque (préparé dans des conditions déterminées) et de 5 ml de solution fluorée (graphiques 39 et 40). L'expérience montre qu'il est facile, dans les conditions décrites, d'intercaler le tube-problème entre deux tubes voisins de la gamme. Cette gamme semble garder une stabilité identique à celle que nous avons déjà signalée à propos de la laque seule.

Pour obtenir une sensibilité maximale, le pH du milieu doit être réglé vers 3 (deuxième partie - 1er chapitre : § III, 4), et l'addition de fluor doit introduire la quantité la plus réduite possible d'électrolytes "parasites", leur présence en quantité trop importante ayant pour conséquence de fausser les résultats. Car les électrolytes ont un effet qui simule celui du fluor, bien que le mécanisme d'action soit différent. En effet, l'électrolyte, en augmentant la dissociation, libère à la fois du Th incolore et du SP coloré, tandis que l'ion F^- agit en captant du Th ce qui amène de façon concomittante la libération du SP seul. Cependant, en dernière analyse, c'est l'ordre de grandeur de ces deux activités (aboutissant à un résultat apparemment identique) qui est très différent : dans le cas du F^-, la quantité introduite est de l'ordre de quelques µ g, tandis que nos expériences avec les électrolytes (première partie - 2ème chapitre : § 2, III) montrent qu'ils interviennent à des doses de l'ordre de la millimole (soit en envisageant un poids moléculaire moyen de 100 par exemple, environ 10^5 fois plus élevées). Autrement dit,

c'est cette différence entre les deux ordres de grandeur de l'action sur la laque, d'une part de l'ion F^-, d'autre part des électrolytes, qui assure la spécificité relative de la méthode spectrophotométrique.

B - Dosage par titrimétrie colorimétrique (deuxième partie - 2ème et 3ème chapitres)

On peut, comme l'a fait BANERJEE (14), se servir du SPADNS comme indicateur de fin de réaction dans une titrimétrie classique, en versant dans la solution de F^- à doser une solution titrée de Th^{4+} jusqu'à virage : moment où le Th^{4+} ayant capté tout le F^-, donne alors naissance à de la laque violette. En fait, cette technique est d'un maniement difficile car le virage est très progressif, et elle devient finalement impossible à utiliser dans un milieu trop riche en électrolytes.

Par contre, cette méthode mène à des résultats très corrects si l'on opère par "titrimétrie colorimétrique", en observant le virage au spectrophotomètre à 580 mμ (qui est la λ la plus caractéristique de la laque).

En théorie, si l'on porte en abcisses les quantités de Th ajoutées et en ordonnées les D.O. lues à 580 mμ, (le zéro de l'appareil étant réglé sur la D.O. de départ), l'addition progressive de Th ne change pas tout d'abord la D.O. de la solution, ce qui se traduit par une droite se confondant avec l'axe des abcisses tant qu'il reste des ions F à capter, puis en arrivant à la saturation (au point d'équivalence), brusquement l'absorption augmente linéairement par formation

de laque en quantité croissante, déterminant à nouveau une droite dans une nouvelle direction. C'est le sommet de l'angle formé par ces deux droites qui indique le point d'équivalence. Le volume de solution titrante (Th^{4+}) consommé pour atteindre ce point, permet, après étalonnage préalable de la solution Th par des doses connues de F^-, de connaître la quantité de F^- contenue dans la prise d'essai de la solution à doser.

En réalité, on n'obtient pas deux droites nettes formant un angle, mais deux droites raccordées entre elles par une courbe plus ou moins étalée (ce qui correspond au manque de netteté du virage visuel). Ce phénomène est dû au fait que la laque commence à se former avant que tout le F^- ne soit capté, donc avant le point d'équivalence (chevauchement partiel des deux réactions "$F^- + Th^{4+}$" et "SPADNS + Th^{4+}"). Celui-ci sera donc fixé par le point de rencontre des deux tangentes à la courbe, l'une horizontale et l'autre d'autant plus éloignée de la verticale que le milieu contient plus d'électrolytes. On obtient ainsi des angles de plus en plus ouverts, de sorte que le point d'équivalence est d'autant moins précis que la droite est plus inclinée (2ème partie - 2ème chapitre : § I, 1 et 2).

Mais cette particularité présente le grand avantage, sur les résultats de la méthode précédente (gammes colorées) que, si la présence d'électrolytes en quantité notable aggrave ainsi l'imprécision des résultats, elle n'a pas le grand inconvénient de les fausser. En aucun cas ici, les électrolytes ne peuvent "simuler" la présence de F^- puisqu'ils interviennent seulement sur la dissociation de la laque, traduite par l'incli-

naison plus ou moins forte de la tangente, mais pratiquement pas sur la consommation même de Th^{4+} (contrairement aux ions F^-) qui seule, en définitive, marque le point d'équivalence. Cette distinction fondamentale assure ici, d'une façon plus efficace, la spécificité de la réaction dans la technique par titrimétrie colorimétrique.

C - Fidélité

Le choix de la méthode à utiliser, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients, dépendra donc des circonstances. La méthode spectrophotométrique est certainement d'un emploi plus commode, mais la méthode par titrimétrie colorimétrique peut être parfois plus sûre, jusqu'à une certaine limite, lorsque l'on redoute la présence d'électrolytes. Mais, comme nous allons le voir, toutes deux sont tributaires de la fidélité de la réaction.

L'étude de la laque seule au point de vue de la fidélité ("jusqu'à quel point les expériences sont-elles reproductibles ?") , nous amène à remarquer que dans une série d'une dizaine de laques, obtenues très simplement par mélange en milieu acide de solutions de SPADNS et de nitrate de Thorium, il s'en trouve souvent une qui donne une D.O. différente des autres, l'erreur ainsi observée dépassant nettement l'erreur expérimentale normale, quel que soit le soin pris à "standardiser" l'expérience. C'est pourquoi il est nécessaire, pour effectuer un dosage spectrophotométrique de F^-, de n'avoir recours qu'à un même stock de réactif-laque, préparé préalablement, ce qui élimine automatiquement cette cause d'erreur.

Cependant, même avec cette précaution, on observe parfois en présence de F^-, avec une fréquence sensiblement analogue, des résultats aberrants que, dans ces conditions, on ne peut attribuer qu'à l'introduction de F^-. Ceci oblige l'expérimentateur à ne conclure que sur la moyenne de plusieurs déterminations. Ce fait met en jeu évidemment le mécanisme même de l'action de l'ion F sur la laque et montre la complexité probable de la réaction. (WADHWANI (54), HOLLINGWORTH (37)). L'étude du rapport de combinaison entre les ions F^- et Th^{4+}, à divers pH, (deuxième partie - 2ème chapitre : § II - 2 - graphique 52) fait soupçonner du reste la formation de divers composés fluorés dont l'équilibre varierait avec le pH. Nous avons constaté aussi que cet équilibre variait selon la dose de SP utilisée (deuxième partie - 2ème chapitre : § II, 3 - graphique 53) et il est très probable que d'autres facteurs interviennent également (Conclusions:3ème chapitre de la deuxième partie § III).

D - Dosage du fluor dans les composés organiques (2ème partie - 4ème chapitre)

L'application au dosage du fluor dans les composés organiques fluorés a posé le problème de leur minéralisation, qui a déjà été beaucoup étudiée . Nous avons choisi, pour sa simplicité et sa commodité , la combustion dans l'oxygène selon la méthode de Schöniger, qui nous paraissait ne pas devoir soulever de problème majeur (Voir les conclusions du 4ème chapitre de la deuxième partie .

La grande sensibilité de notre méthode nous a permis d' opérer sur des dilutions suffisamment grandes du minéralisat pour éliminer pratiquement l'influence des électrolytes qui proviennent éventuel-

lement de la présence dans les produits étudiés de S, P, N, ou Cl. Les résultats ont été dans l'ensemble satisfaisants, mais toutefois la précision obtenue sur nos minéralisats nous a paru inférieure à celle que l'on pouvait attendre après nos essais sur les solutions pures de NaF. Les erreurs paraissent se maintenir malgré tout dans des limites tolérables mais elles obligent, pour assurer une précision suffisante, à avoir recours à la moyenne de deux combustions, en exécutant, sur chaque minéralisat, plusieurs déterminations du fluor. Il nous parait que dans le cas de minéralisats (donc pour le dosage du fluor dans les composés organiques), il est préférable de choisir la méthode spectrophotométrique, d'ailleurs plus simple , car parfois ici les courbes obtenues en titrimétrie colorimétrique mènent à des tangentes un peu difficiles à tracer, ce qui diminue d'autant la précision de la détermination du point d'équivalence.

x x x

En résumé, l'action de l'ion F^- sur la laque Thorium-SPADNS, dont l'étude minutieuse nous a montré la complexité, nous parait pouvoir s'appliquer à un microdosage du Fluor dans les composés organiques. Grâce à la simplicité de la méthode, à la grande sensibilité et à l'excellente stabilité du réactif, ce microdosage mène, à condition de tenir compte des moyennes de plusieurs déterminations, à des résultats suffisamment précis pour retenir, pensons-nous, l'attention des analystes.

BIBLIOGRAPHIE

Thèses, Revues Générales et Ouvrages consultés

1 - BARBAUD (J.) Contribution à l'étude du microdosage du Fluor - Thèse Pharmacie, Paris 1955

2 - BAZILLE (S.) Contribution à l'étude toxicologique du Fluor - Thèse Pharmacie Paris 1935

3 - FLASCHKA (H.) E.D.T.A. Titrations - 1959, Pergamon Press, London (p. 81)

4 - HENNART (Cl.) L'analyse quantitative du Fluor dans les substances organiques - Chim. Anal., 1964, 11, 555

5 - KOLTHOFF (I.M.) Treatise on Analytical Chemistry - 1961, Interscience Publishers - Part II, Vol. 7, p. 259

6 - PASCAL (P.) Nouveau traité de Chimie Minérale - T. XVI, 1960, Masson Paris - Article de L. DOMANGE sur le Fluor - Données analytiques p. 74-95

7 - RINCK (E.) Monographies des méthodes gravimétriques et volumétriques - Bull. Soc. Chim. Fr., 1948, 3-4, 305-8

8 - TRUHAUT (R.) Colloque des Experts Chimistes de France, Paris 25 Juin 1953 - Ann. Fals. Fr. (Paris), 1955, 237, 290

Mémoires

9 - ARMSTRONG (W.D.) Modification of the WILLARD-WINTER method for Fluorine determination - J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 1741

10 - ARMSTRONG (W.D.) Microdetermination of Fluorine. Elimination of effect of chloride - Ind. Eng. Chem., Anal., Ed., 1936, 8, 384

11 - BANERJEE (G.) Direct spectrophotometric determination of Thorium with 2-(p-sulphophenylazo)-1,8-dihydroxynaphtalene 3,6-disulfonic acid (SPADNS) - Science and Culture, 1955, 20, 611

12 - BANERJEE (G.) Direct spectrophotometric determination of Zirconium with SPADNS - Die Naturwissenshaften, 1955, 42, 177

13 - BANERJEE (G.) Rapid titrimetric determination of Thorium with fluoride using SPADNS - Z. Anal. Chem., 1955, 146, 417

14 - BANERJEE (G.) Rapid titrimetric determination of microgram amounts of fluoride ion with SPADNS-thorium lake - Anal. Chim. Acta, 1955, 13, 409

15 - BANERJEE (G.) Direct complexometric titration of Zirconium with Versene using SPADNS - Z. Anal. Chem., 1955, 147, 105

16 - BANERJEE (G.) Direct complexometric titration of thorium with versene using SPADNS - Z. Anal. Chem., 1955, 148, 349

16 bis - BANERJEE (G.) Direct spectrophotometric determination of thorium with SPADNS - Anal. Chim. Acta, 1957, 16, 56

17 - BANERJEE (G.) Direct spectrophotometric determination of zirconium with SPADNS - Anal. Chim. Acta, 1957, 16, 62-6

18 - BELLACK (E.J.) et SCHOUBOE (P.J.) - Rapid photometric determination of fluoride in water. Use of sodium 2-(p-sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphtalene-3,6-disulfonate zirconium lake - Anal. Chem., 1958, 30, 2032

19 - BORUFF (C.S.) et ABBOT (G.B.) - Determination of fluorides in Illinois waters - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1933, 5, 236-8

20 - CHARONNAT (R.) et ROCHE (S.) - Le fluor des eaux minérales françaises - C.R. Acad. Sci., 1934, 199, 1325

21 - CHARONNAT (R.) Recherches sur la réaction de J.H. de BOER - C.R. Acad. Sci., 1934, 199, 1620

22 - CLARK (H.S.) Determination of fluorine inorganic compounds - micro combustion method - Anal. Chem., 1951, 23, 659

23 - CLIFFORD (P.A.) Report on fluorine - J. Ass. Off. Agric. Chemists, 1944, 27, 246

24 - DAHLE (D.), BONNAR (R.U.) et WICHMANN (H.J.) - Titration of small quantities of fluorides with thorium nitrate
I - Effect of changes in the amount of indicator and acidity
II - Effects of chlorides and perchlorates
J. Ass. Off. Agric. Chemists, 1938, 21, 459

25 - DATTA (S.K.) Analytical aspects of some azo dyes from chromotropic acid :
I - SNADNS dyes in the detection and volumetric determination of thorium - Z. Anal. Chem., 1956, 149, 270-7
II - Titrimetric determination of thorium with versene using the SNADNS dyes - Z. Anal. Chem., 1956, 149, 328
III - Use of SNADNS dyes in the volumetric determination of fluorine - Z. Anal. Chem., 1956, 149, 333

25 - DATTA (suite) IV - Spectrophotometric determination of thorium with 2,7-bis(4-sulfonaphtylazo)1,8-dihydroxy-3,6-naphtalene disulfonic acid (di-SNADNS) - Z. Anal. Chem., 1956, 150, 347-55
V - Gravimetric determination of thorium and zirconium with 2-(4'-sulfamylphenylazo)-1,8-dihydroxynaphtalene 3,6-disulfonic acid - Z. Anal. Chem., 1956, 153, 89-95

26 - DATTA (S.K.) et BANERJEE (G.) - Estimation of thorium by organic reagents J. Indian Chem. Soc., 1954, 31
I - Phénylglycine -o-carboxylic acid (p. 149)
II - Dichlorophenoxy and guaiacoxylic-acetic acid (p.397)
III - Use of 2:4-D in the separation of Th from Zr., Ti., Fe., and their co-determinations (p. 773)
IV - Estimation by anthranilic acid and gravimetric estimation by 5-iodo-anthranilic acid (p. 779)
V - Separation of thorium from uranium and their co-determination by 2:4-dichlorophenoxyacetic acid (p.929)

27 - DE BOER (J.H.) Een kleurreactie op Zirkonium en op Fluoor (une réaction colorée de Zr et de F) - Chem. Weekbl., 1924, 21, 404

28 - DE BOER (J.H.) Empfindliche Farbreaktionen auf Zirkonium, Hafnium und Fluor Mittels oxyanthrachinonen - Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1925, 44, 1071-76

29 - DE BOER (J.H.) et BAZART (J.) - Eine schnelle massanalytische Bestimmung des Fluors auch in Komplexen und unlöslichen fluoriden Z. Anorg. Chem., 1926, 152, 213

30 - DELADRIER Chem. Weekbl., 1903, 1, 324

31 - DUCLAUX (J.) et Mme COHN (C.) - Formation des laques colorées - Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 1600

32 - FABRE (P.) Sur les microdosages après combustion en fiole d'oxygène (méthode de Schöniger) - Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, 4, 875

33 - FABRE (R.), TRUHAUT (R.) et BERNUCHON (J.) - Microdosage du fluor applicable aux atmosphères et aux milieux biologiques - C.R. Acad. Sci. 1959, 248, 504

34 - FREIER (H.E.), NIPPOLDT (B.W.), OLSON (P.B.) et WEIBLEN (D.G.) - Determination of carbon and fluorine in highly fluorinated substances - Anal. Chem., 1955, 27, 147

35 - GUNTZ (A.A.) et ARENE (M.) - Dosage colorimétrique du Fluor - Chim. Anal. 1958, 40, 39-42

36 - HARVEY (A.E.) Jr. et MANNING (D.L.) - Spectrophotometric methods of establishing empirical formulas of colored complexes in solution J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4488

37 - HOLLINGWORTH (R.P.) Spectrophotometric determination of fluorine in rocks Anal. Chem., 1957, 29, 1130-3

38 - ICKEN (J.M.) et BLANK (B.M.) - Determination of fluorides - Spectrophotometric adaptation of method of Association of Official Agricultural Chemists - Anal. Chem., 1953, 25, 1741

39 - International Committee on New Analytical Reaction, and Reagents, "Tables of Reagents for Inorganic Analysis" - Ann. Arbor., Mich., Edward Brothers, 1938

40 - JOOS (P.) et RUYSSEN (R.) - The determination of fluorine in organic compounds, applicated to triamcinolone - J. Pharm. Belg., 1964, 11-12, 525-33

41 - KELSO (F.S.), MATTHEWS (W.S.) et KRAMER (H.P.) - Ion exchange method for determination of fluoride in potable waters - Anal. Chem., 1964, 36, 577-9

42 - LEVY (R.) et Melle DEBAL (E.) - Le microdosage du Fluor dans les composés organiques - Mikrochim. Acta, 1962, 1-2, 224

43 - MARTIN (F.), FLORET (A.) et Melle DILLIER (M.C.) - Microdosage du Fluor (constituant ou traces) dans les substances organiques - Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 460

44 - PESEZ (M.) et LEGRAND (M.) - Sur quelques tendances et orientations de l'analyse organique - Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, 453-61

45 - PISANI Sur un nouveau mode de dosage du Fluor - C.R. Acad. Sci., 1916, 162, 791

46 - REVERCHON (M.) Sur la technique de minéralisation de Schöniger - Chim. Anal., 1962, 44, 340

47 - RODDEN (C.J.) "Analytical Chemistry of the Manhatten Project" National Nuclear Energy Séries VIII-I, Mc Graw Hill Book Co., Inc. New-York, Toronto, London, 1950

48 - ROGERS (R.N.) et YASUDA (S.K.) - Rapid microdetermination of fluorine in organic compounds - Anal. Chem., 1959, 31, 617

49 - SENKOWSKI (B.Z.), WOLLISHE (G.) et SHAFER (G.E.) - Rapid determination of organically bound fluorine - Anal. Chem., 1959, 31, 1574

50 - SMITH (J.F.W.) et CRAWLEY (R.H.) - Determination of fluorine in beryllium Anal. Chim. Acta, 1960, 23, 345

51 - STEIGER (G.) The estimation of small amounts of fluorine - J. Amer. Chem. Soc., 1908, 30, 219

52 - THOMASON (P.F.), PERRY (M.A.) et BYERLY (W.M.) - Anal. Chem., 1949, 21, 1239 Cf. Z. Anal. Chem., 1951, 132, 124

53 - TRUHAUT (R.) Microdosage du Fluor dans les atmosphères et les milieux biologiques - Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, 1028

54 - WADHWANI (T.K.) Thorium nitrate titration method for the estimation of fluorine-Photoelectric colorimetric method for the estimation of fluorine - (macro) determination of fluorine - J. Indian Inst. Sci., 1952, 34, 123, 149 et 159

55 - WILLARD (H.H.) et WINTER (O.B.) - Volumetric method for the determination of fluorine - Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1933, 5, 7

Table des Matières

-:-:-:-:-:-

HISTORIQUE DU DOSAGE DE L'ION F^- PAR LES LAQUES COLOREES A BASE DE THORIUM 1

PLAN 11

PREMIERE PARTIE - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE LA REACTION ENTRE LE THORIUM ET LE SPADNS 13

- Plan 17

- 1er Chapitre - Réalisation des expériences 19

I - Matières premières 19

II - Réactifs 21

III - Réalisation des expériences 23

IV - Lecture des expériences 26

- 2ème chapitre - Résultats et discussion des résultats 29

1 - Aspect général des spectres d'absorption 31

2 - Etude systématique 33

I - Etude du comportement de la laque Th/SP en milieu salin 35

1) Expériences lues en prenant l'eau comme milieu de référence - phénomène de dissociation de la laque 36

A - Etude des variations de la longueur d'onde du maximum d'absorption "λ m" 36

. Résultats expérimentaux 37

. Présentation des résultats en graphiques 42

B - Interprétation des résultats 45

. Phénomène de dissociation de la laque 47

. Conséquences pratiques du phénomène de dissociation 49

2) Expériences lues en prenant le SP comme solution de référence - composition moléculaire de la laque 50

A - Etude des variations de "λ m" 51

B - Composition moléculaire de la laque 54

3) Influence du pH sur la dissociation de la laque dans un milieu (salin) contenant des proportions équimoléculaires de ses deux constituants 56

II - Etude du comportement de la laque Th/SP en milieu exclusivement chlorhydrique 58

1) Expériences lues en prenant l'eau comme milieu de référence - Etude de la dissociation 59

2) Expériences lues en prenant le SP comme solution de référence - composition moléculaire de la laque 66

A - Etude des variations de "λ m" 67

B - Composition moléculaire de la laque 68

3) Influence du pH sur la dissociation de la laque dans un milieu (exclusivement chlorhydrique) contenant des proportions équimoléculaires de ses deux constituants 69

III - Etude succincte de l'influence de quelques électrolytes sur la formation de laque 73

IV - Conclusions 77

- 3ème chapitre - Application directe au dosage spectrophotométrique du Thorium 79

I - Choix des conditions opératoires 80

1) Mode de lecture 80
2) Choix des concentrations 81
3) Mode opératoire proposé 82

II - Comparaison avec les résultats de G.BANERJEE 83

DEUXIEME PARTIE - ETUDE DE L'ACTION DE L'ION F^- SUR LA LAQUE Th/SP ET APPLICATION AU MICRODOSAGE DE L'ION F^- 89

- Introduction et plan 91

- 1er Chapitre - Etude spectrophotométrique 95

I - Choix des conditions opératoires 95

II - Choix de la λ de lecture des expériences 97

III - Réalisation des expériences 98

1) Expériences préliminaires 98

A - Expériences en milieu salin 99
B - Expériences en milieu exclusivement chlorhydrique 100
C - Comparaison 101

2) Expériences faites avec des laques préparées à l'avance 102

A - Expériences en milieu salin 104
B - Expériences en milieu chlorhydrique 105

3) Essais d'amélioration de la régularité des gammes obtenues 109

A - Manipulation 109
B - Modalité de la réaction 112

4) Expériences faites à partir de laques extemporanées 113

A - Mode opératoire adopté 113
B - Résultats 113
C - Extension de la gamme de 0 à 10 µ g de F 115
D - Etude succincte de la réaction à des pH plus bas 116
E - Conclusions 117

- 2ème Chapitre - Etude par titrimétrie colorimétrique 119

I - Essais préliminaires 120

. Matériel 120

. Réactifs 121

. Réalisation 121

. Résultats 122
1 - expériences en milieu chlorhydrique 122
2 - expériences en milieu salin 124

II - Essais systématiques 125

. Matériel 125

. Réactifs 126

. Réalisation 126

. Résultats 127
1 - étalonnage de la solution de Th 127
2 - étude du pH 128
3 - étude de la dose de SP 133

- 3ème Chapitre - Techniques proposées pour le dosage du F dans des solutions de NaF et leur justification 137

I - Modes opératoires proposés 138

1 - Réactifs 138
2 - Technique de dosage spectrophotométrique 139
3 - Technique de dosage par titrimétrie colorimétrique 141

II - Justification des conditions opératoires 143

1 - Choix du milieu 143
2 - Choix du pH 145
3 - Choix de la dose de Th 146
4 - Choix de la dose de SP 147
5 - Choix du mode de lecture 149

III - Conclusions 151

- 4ème Chapitre - Application au dosage du fluor dans les produits organiques fluorés (produits purs) 155

I - Exposé de la technique de minéralisation 157

II - Résultats obtenus 159

Présentation des produits 159
Présentation des résultats 163

III -Discussion des résultats 166

1 - Confrontation de deux minéralisats 166
2 - Résultats obtenus par la méthode spectrophotométrique 167

3 - Résultats obtenus par titrimétrie colorimétrique - Comparaison avec les précédents 168

IV - Conclusions 170

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES 173

I - Quelques propriétés de la laque : sa composition, son spectre, sa dissociation, et leurs conséquences 175

II - Applications 178

1) Dosage spectrophotométrique du Thorium 178

2) Microdosage de l'ion F^- 178

A - Dosage spectrophotométrique 179
B - Dosage par titrimétrie colorimétrique 180
C - Fidélité 182
D - Dosage du Fluor dans les composés organiques 183

BIBLIOGRAPHIE 185

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté :

LA FLUORESCENCE - APPLICATIONS ANALYTIQUES DANS LE DOMAINE DES MEDICAMENTS

-=-=-

VU : Le Président de thèse

L. DOMANGE

VU : Le Doyen de la Faculté de Pharmacie de Paris

G. VALETTE

VU et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris

J. ROCHE

Paris, le juin 1965.